

Dr. Clamor Marquart's

Einführung

in die

organische Chemie

und die Kenntniss

der

pharmaceutisch wichtigen

organisch-chemischen Präparate.

Neu bearbeitet von

Dr. Hermann Ludwig,

a. Professor an der Universität Jena.



Zugleich der dritte Band

des Lehrbuches der practischen und theoretischen Pharmacie, mit besonderer Rücksicht auf angehende Apotheker und Aerzte, von Dr. Clamor Marquart. Zweite Auflage, bearbeitet von Dr. E. Hallier und Dr. H. Ludwig. Drei Bände.

MAINZ.

Verlag von C. G. Kunze's Nachfolger.

1866.

Lehrbuch

der

practischen und theoretischen

PHARMACIE,

mit besonderer Rücksicht auf

angehende Apotheker und Aerzte;

von

Dr. Clamor Marquart.

Zweite Auflage,

bearbeitet von

Dr. Hermann Ludwig und **Dr. Ernst Hallier,**

ausserordentlichen Professoren an der Universität Jena.

Drei Bände.

Dritter Band.

Pharmaceutische Chemie und Präparatenkunde,

II. Abtheilung: Organisch-chemische Präparate.

Mainz.

Verlag von C. G. Kunze.

1866.

Herrn Dr. Ludwig Franz Bley,

Medicinalrath und Apotheker in Bernburg. Oberdirector des Apothekervereins in Norddeutschland, Director des allgemeinen deutschen Apothekervereins, Ehren- und wirklichem Mitgliede der Kaiserlich-Leopoldinisch-Carolinischen deutschen Akademie der Naturforscher, der Königlich Preussischen Akademie gemeinnütziger Wissenschaften, sowie mehrer anderer naturwissenschaftlicher und gewerblicher Gesellschaften und Vereine, Ritter mehrer hohen Orden u. s. w.

ehrerbietigst gewidmet

von

den Verfassern.

Inhaltsverzeichniss.

Zweite Abtheilung der pharmaceutisch-chemischen Präparatenkunde.

Organisch-chemische Präparate.

Einzelbetrachtung der organisch-chemischen Präparate.

Erste Gruppe.

Zweite Gruppe.

Dritte Gruppe.

Vierte Gruppe.

Fünfte Gruppe.

Siebente Gruppe.

A. Gallerten, Schleime, Satzmehle und Zellstoffe der Pflanzen.

Seite

B. Stickstofffreie Glykogene des Thierkörpers.

C. Proteïnsubstanzen der Thiere und Pflanzen.

Achte Gruppe.

Neunte Gruppe.

Zehnte Gruppe.

Anhang.

Zweite Abtheilung.

Organisch-chemische Präparate.

Allgemeine Bemerkungen.

Organische Substanzen im engeren Sinne sind Kohlenstoffverbindungen, welche als Bestandtheile pflanzlicher und thierischer Organismen auftreten, oder Umwandlungsprodukte derselben; im weiteren Sinne alle Kohlenstoffverbindungen, welche mit oder ohne Hülfe der Organismen rein durch chemische und physische Kräfte erzeugt werden können.

Organische Chemie = Chemie der Kohlenstoffverbindungen. In diesem Sinne genommen, gehört auch die Kohlensäure und das Kohlenoxyd hierher, die man gewöhnlich als anorganische Verbindungen zu betrachten pflegt; ebenso der Schwefelkohlenstoff und die Chlorkohlenstoffe.

Beispiele organischer Substanzen: Pflanzenzellstoff, Thieralbumin, Weinsäure, Chinin, Milchzucker, Harnstoff (von Wöhler 1828 künstlich aus anorganischen Stoffen erzeugt), Alkohol, Cyan (1815 von Gay-Lussac entdeckt).

Die organischen Substanzen des Pflanzen- und Thierreichs enthalten ohne Ausnahme Kohlenstoff und in den meisten Fällen auch Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff in vielen

Fällen; manche enthalten Schwefel und wenige etwas Phosphor. Die künstlich erzeugten organischen Verbindungen können ausserdem Chlor, Brom etc., ja sogar Metalle enthalten. Beispiele:

Oxalsäure und Mellithsäure bestehen aus C + O;

Aethylen, Amylen, Benzol, Terpenthinöl, Cautschuc, Paraffin bestehen aus C + H;

Cyan und Mellon aus C + N;

der Schwefelalkohol von Lampadius enthält nur C + S;

aus C + H + O bestehen unter anderen: Zucker, Salicin, Gerbsäure, Weinsäure, Alkohol, Essigsäure, Stearinsäure;

aus C + H + N die Blausäure, das Coniin und Nicotin;

aus C + N + O die Cyansäure;

aus C + H + N + O der Harnstoff, die Harnsäure, das Kreatin, Chinin, Morphin, Theïn, Amygdalin;

aus C + H + S das Knoblauchöl (Schwefelallyl), das Mercaptan;

aus C + H + N + S + O die Myronsäure im schwarzen Senfsamen;

aus C + H + P + O die Glyceroleophosphorsäure des Gehirnfettes;

aus C + H + Halogen bestehen Chloroform, Bromoform, Jodoform.

Metallhaltige organische Verbindungen sind z. B.:

das Kakodyl aus C + H + As,

die Eisenblausäure (Ferrocyanwasserstoffsäure) aus C + H + N + Fe und

das Haematin des Bluts, aus C + H + N + O + Fe bestehend.

Verbrennliche und unverbrennliche Bestandtheile von Pflanzen- und Thierstoffen.

Im Pflanzen- und Thierorganismus finden sich neben den organischen Verbindungen (organischen Radicalen, org. Basen, org. Säuren, org. Salzen) auch gewisse anorganische Basen, namentlich Ammoniak, Kali, Natron, Lithion, Rubidion, Caesion, Baryt, Kalk, Talkerde, Eisenoxyd und Manganoxyd, sowie gewisse anorganische Säuren, namentlich Kohlensäure, Kieselsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure in Form von Chlormetall, HJ,HBr,HF etc. Bei'm Verbrennen der organischen Substanz bleiben die feuerbeständigen Basen, in Verbindung mit

CO^2, SiO^2, PO^5, SO^3 oder als Chlor-Brom-Jod-Fluormetall in Form von Asche zurück.

Organische Radicale.

In den organischen und manchen anorganischen Verbindungen sind nicht alle Elemente derselben mit gleicher Innigkeit unter einander verbunden; vielmehr sind 2 oder 3 unter ihnen zu einer fester zusammenhaltenden Gruppe vereinigt, welche die Rolle eines Elementes spielen, sich mit ächten Elementen vereinigen und aus einer Verbindung unverändert in die andere übergeführt werden kann. Eine solche Atomengruppe wird das zusammengesetzte Radical der organischen (oder anorganischen) Verbindung genannt.

Beispiele organischer zusammengesetzter Radicale: Kohlenoxyd = C^2O^2, Cyan = C^2N, Methyl = C^2H^3, Aethyl = C^4H^5, Aethylen = C^4H^4. Das Cyankalium KC^2N entspricht dem Schwefelkalium KS, das Aethyloxyd C^4H^5O dem Kali = KO.

Beispiele anorganischer zusammengesetzter Radicale: Ammonium = H^4N, Amid = H^2N, Untersalpetersäure = NO^4 (gewöhnlich mit X bezeichnet).

Die Genannten sind sämmtlich binäre Radicale; zu den ternären Radicalen gehören unter anderen: Acetyl = $C^4H^3O^2$ und Benzoyl = $C^{14}H^5O^2$. Die letzteren lassen sich als combinirte Radicale ansehen, z. B. das Acetyl auch als Methylkohlenoxyd = (C^2H^3,C^2O^2), das Benzoyl als Phenylkohlenoxyd = $C^{12}H^4,C^2O^2$.

Man kennt electropositive und electronegative organische Radicale, erstere dem Kalium etc., letztere dem Sauerstoff, Schwefel, Chlor etc. entsprechend. Methyl, Aethyl, Amyl sind electropositive, Cyan, C^2O^2, Acetyl, Benzoyl sind electronegative organische Radicale.

Je nach ihrer Fähigkeit, sich mit 1, 2, 3 oder noch mehren Aequivalenten Wasserstoff oder Chlor oder anderen gleichwerthigen Elementen verbinden zu können, unterscheidet man einatomige, zwei-, drei- und mehratomige organische Radicale. So ist das Methyl C^2H^3 einatomig, denn es gibt mit H das Sumpfgas C^2H^4 und mit Cl das Methylchlorür C^2H^3Cl.

Hingegen ist das Methylen C^2H^2 zweiatomig, da es 2H bedarf, um Sumpfgas C^2H^4 und 2J, um Jodmethylen $C^2H^2J^2$ zu bilden.

Endlich Formylen = C^2H ist dreiatomig, denn mit 3Cl liefert es das Chloroform C^2HCl^3. Ja noch weiter: die beiden Kohlenstoffatome C^2 = Ɵ = 12 (wenn H = 1 und O = 8) bilden zusammen ein vieratomiges organisches Radical, welches in der Kohlensäure C^2O^4 mit 4O, im Schwefelkohlenstoff C^2S^4 mit 4S und im Sumpfgase C^2H^4 mit 4 H verbunden ist.

Theorie der Substitutionen (Metalepsie) nach J. Dumas.

Das Chlor und ähnliche Stoffe besitzen das Vermögen, sich des Wasserstoffs gewisser organischer Körper zu bemächtigen und ihn Atom für Atom zu ersetzen. Wie Chlor wirken auch Brom, Jod, Sauerstoff, Untersalpetersäure (NO^4 = X) wasserstoffsubstituirend, Aequivalent für Aequivalent. Enthält der wasserstoffhaltige Körper Sauerstoff, so gilt das Gesetz ohne Modificationen; enthält er Wasser, so verliert dieses seinen Wasserstoff, ohne dass derselbe durch einen anderen Körper ersetzt würde; entzieht man ihm aber noch mehr Wasserstoff, so wird dieser Aequivalent für Aequivalent durch den entwasserstoffenden Körper ersetzt. Dieses Gesetz der Substitionen lehrte Dumas schon 1834; später erkannte Laurent, dass bei den Erscheinungen der Substitution der Typus bewahrt bleibe, d. h. dass das Chlor nicht allein die Stelle des Wasserstoffs einnehme, sondern dass es auch in gewissen Beziehungen dieselbe Rolle spiele, wie der Wasserstoff. Dumas betrachtet zu demselben Typus gehörig und stellt in ein und dasselbe Genus die Körper, in denen eine gleiche Aequivalentenzahl von Elementen enthalten ist, verbunden auf ein und dieselbe Weise und begabt mit denselben Grundeigenschaften (J. Dumas, Compt. rend. 1840, p. 149; Berzelius Jahresb. f. 1841, XX, 268; Ann. Chim. Phys. 3. Sér. Avril 1857, tom 49, pag. 487—496).

Beispiele von Substitutionen: Naphtalin = $C^{20}H^8$ gibt mit Chlor behandelt unter anderen die Verbindungen $C^{20}H^7Cl$, $C^{20}H^6Cl^2$, $C^{20}H^5Cl^3$, $C^{20}H^4Cl^4$ bis $C^{20}Cl^8$; mit Untersalpetersäure die Verbindungen: $C^{20}H^7(NO^4)$, $C^{20}H^6(NO^4)^2$, $C^{20}H^5(NO^4)^3$ u. s. w.

Die Essigsäure $C^4H^4O^4$ (der Eisessig, das Essigsäuremonohydrat $HO,C^4H^3O^3$) liefert mit Chlor oder Brom die Substitutionsproducte $C^4H^3ClO^4$, $C^4H^3BrO^4$, $C^4H^2Br^2O^4$, $C^4Cl^3HO^4$ (letzteres = Trichloressigsäure).

Das Anilin = $C^{12}H^{7}N$ (eine ölige Basis) liefert durch Substitution unter anderen folgende Verbindungen:

das Monochloranilin = $C^{12}H^{6}ClN$ (schwach basisches Oel, zu Krystallen erstarrend),
das Dichloranilin = $C^{12}H^{5}Cl^{2}N$ (Krystalle) und
das Trichloranilin = $C^{12}H^{4}Cl^{3}N$ (indifferente, nicht basische Krystalle).

Der Essigäther (das essigsaure Aethyloxyd) = $C^{4}H^{5}O, C^{4}H^{3}O^{3}$ gibt durch Substitution den ätherischöligen trichloressigsauren Pentachloräther (= Ueberchloressigäther) = $C^{4}Cl^{5}O, C^{4}Cl^{3}O^{3}$.

Umgekehrte Substitutionen.

Sie geschehen durch Wiedereinführung des Wasserstoffs an die Stelle des electronegativen substituirenden Elementes Chlor etc. Man benutzt hierzu die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf die Substitutionsproducte, z. B. Kaliumamalgam und Wasser (Melsens), Natrium oder Zink und Wasser (Frankland und Kolbe), Kupfer und Wasser in der Hitze, oder Quecksilber und Salzsäure (Berthelot und de Luca), Schwefelwasserstoff (Zinin), Jodwasserstoff (Lautemann). Auch der freie Wasserstoff kann nach Marcellin Berthelot bei Glühhitze umgekehrte Substitutionen bewirken.

Beispiel: Einfach Chlorkohlenstoff $C^{4}Cl^{4}$ als Dampf mit Wasserstoffgas gemengt durch ein mit Bimsteinstücken gefülltes, bis zur schwachen Hellrothgluht erhitztes Glasrohr geleitet gibt Salzsäure und Aethylengas $C^{4}H^{4}$.

Einführung von Sauerstoff an die Stelle von Chlor, Brom etc.

Bei Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf Chlorkohlenstoff $C^{2}Cl^{4}$ entsteht Kohlensäure $C^{2}O^{4}$, auf $C^{4}Cl^{6}$ Oxalsäure $C^{4}O^{6}$, auf Chloroform $C^{2}HCl^{3}$ Ameisensäure $C^{2}HO^{3}$ (Berthelot 1858).

Vergleiche weiter unten bei Oxydation organischer Substanzen Kekulés Erzeugung von Aepfelsäure und Weinsäure

aus Bernsteinsäure und Lautemann's Bildung von Gallussäure aus Salicylsäure.

Ch. Gerhardt's Typen und Serien der organischen Verbindungen.

Ch. Gerhardt erhöht das Aequivalent des Kohlenstoffs von C = 6 auf Ꞓ = 12 und das Aequivalent des Sauerstoffs von O = 8 auf Ɵ = 16, während er den Aequivalenten des Wasserstoffs H = 1, des Stickstoffs N = 14 und des Chlors Cl = 35,5 ihre alte Bedeutung lässt. Hierdurch ändern sich die Formeln der wichtigsten organischen und anorganischen Verbindungen oder nehmen einen anderen Werth an.

Anstatt HO = 9 wird das Aeq. des Wassers H^2Ɵ = 18,
" CO^2 = 22 wird das Aeq. der Kohlensäure ꞒƟ^2 = 44,
" C^2N = 26 wird das Aeq. des Cyans ꞒN = 26,
" C^2H^4 = 16 wird das Aeq. des Sumpfgases ꞒH^4 = 16.

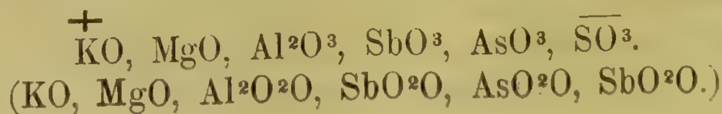
Es bleiben unverändert die Formeln und Aequivalente des Ammoniaks H^3N = 17, der Salzsäure HCl = 36,5 u. a.

Nach Gerhardt sind alle organischen Verbindungen nach einfachen Grundformen (Typen) gebildet und zwar entweder

1) nach dem Typus des Wasserstoffs HH und der Salzsäure HCl; oder
2) nach dem Typus des Wassers H^2Ɵ und des Schwefelwasserstoffs H^2Ꞩ (worin Ꞩ = 32, während S = 16); oder
3) nach dem Typus des Ammoniaks H^3N.

Der Wasserstoff wird durch einfache und zusammengesetzte Radicale theilweise oder völlig ersetzt (substituirt); hierdurch entstehen die Alkohole, Aether, Naphten, Säuren, Alkaloide, Aldehyde, Acetone, Salze u. s. w.

Die organischen Verbindungen ordnet Gerhardt zu Reihen (Séries), die mit dem positivsten Gliede desselben Typus beginnen und mit dem negativsten Gliede endigen; zwischen ihnen liegen die vermittelnden Glieder. Zur Versinnlichung dieser Anordnung gibt er folgende Reihe anorganischer Verbindungen:



$\overset{+}{\text{K}}$O, MgO, Al^2O^3, SbO^3, AsO^3, $\overline{SO^3}$.
(KO, MgO, Al^2O^2O, SbO^2O, AsO^2O, SbO^2O.)

Schema der organischen Reihen nach Gerhardt.

(Ann. chim. phys. Mars 1853.)

Typen.	Aeusserste Linke; positive Seite.	Zwischenglieder.	Aeusserste Rechte; negative Seite.
Wasserstofftypus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$	Aethyl = $\left.\begin{matrix}Ɵ^2H^5\\Ɵ^2H^5\end{matrix}\right\}$ Aethylwasserstoff = $\left.\begin{matrix}Ɵ^2H^5\\H\end{matrix}\right\}$	Aceton = $\left.\begin{matrix}ƟH^3\\Ɵ^2H^3Θ\end{matrix}\right\}$	Acetyl = $\left.\begin{matrix}Ɵ^2H^3Θ\\Ɵ^2H^3Θ\end{matrix}\right\}$ Aldehyd = $\left.\begin{matrix}Ɵ^2H^3Θ\\H\end{matrix}\right\}$
Salzsäuretypus $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$	Aethylchlorid = $\left.\begin{matrix}Ɵ^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\}$		Acetylchlorid = $\left.\begin{matrix}Ɵ^2H^3Θ\\Cl\end{matrix}\right\}$
Wassertypus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}Θ$	Alcohol = $\left.\begin{matrix}Ɵ^2H^5\\H\end{matrix}\right\}Θ$ Aether = $\left.\begin{matrix}Ɵ^2H^5\\Ɵ^2H^5\end{matrix}\right\}Θ$ Aethylmethyläther = $\left.\begin{matrix}ƟH^3\\Ɵ^2H^5\end{matrix}\right\}Θ$	Essigäther = $\left.\begin{matrix}Ɵ^2H^5\\Ɵ^2H^3Θ\end{matrix}\right\}Θ$ Essigsaures Kali = $\left.\begin{matrix}K\\Ɵ^2H^3Θ\end{matrix}\right\}Θ$	Essigsäurehydrat = $\left.\begin{matrix}Ɵ^2H^3Θ\\H\end{matrix}\right\}Θ$ Essigsäureanhydrid = $\left.\begin{matrix}Ɵ^2H^3Θ\\Ɵ^2H^3Θ\end{matrix}\right\}Θ$ Essigsaure Benzoësäure = $\left.\begin{matrix}Ɵ^7H^5Θ\\Ɵ^2H^3Θ\end{matrix}\right\}Θ$
Ammoniaktypus $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	Aethylamin = $\left.\begin{matrix}Ɵ^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ Diaethylamin = $\left.\begin{matrix}Ɵ^2H^5\\Ɵ^2H^5\\H\end{matrix}\right\}N$ Triaethylamin = $\left.\begin{matrix}Ɵ^2H^5\\Ɵ^2H^5\\Ɵ^2H^5\end{matrix}\right\}N$		Acetamid = $\left.\begin{matrix}Ɵ^2H^3Θ\\H\\H\end{matrix}\right\}N$

Der Einfluss von Gerhardt's Formulirung der organischen Verbindungen auf die Formeln der anorganischen wird aus folgenden Beispielen ersichtlich.

Aeltere Bezeichnung.	Gerhardt's Bezeichnung.	Aeltere Bezeichnung.	Gerhardt's Bezeichnung.
$HO = 9$ $KO = 47$ $PO^5 = 71$ $SO^3 = 40$ $CO^2 = 22$ $NO^5 = 54$ $SiO^2 = 30$ $HCl = 36{,}5$ $H^3N = 17$ $KCl = 74{,}5$	$H^2\Theta = 18$ $K^2\Theta = 94$ $P^2\Theta^5 = 142$ $S\Theta^3 = 80$ $C\Theta^2 = 44$ $N^2\Theta^5 = 108$ $Si\Theta^2 = 60$ $HCl = 36{,}5$ $H^3N = 17$ $KCl = 74{,}5$	$KO,HO = 56$ $Fe^2O^3,3HO = 107$ $HO,NO^5 = 63$ $KO,NO^5 = 101$	$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta = 56$ $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Fe^2}\\H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3 = 107$ $\left.\begin{matrix}N\Theta^2\\H\end{matrix}\right\}\Theta = 63$ $\left.\begin{matrix}N\Theta^2\\K\end{matrix}\right\}\Theta = 101$
$HO,SO^3 = 49$ $KO,SO^3 = 87$ $KO,HO,2SO^3 = 136$	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{S}\Theta^2\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 = 98$ $\left.\begin{matrix}\overset{''}{S}\Theta^2\\K^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 = 174$ $\left.\begin{matrix}\overset{''}{S}\Theta^2\\K,H\end{matrix}\right\}\Theta^2 = 136$	$KO,CO^2 = 69$ $KO,HO,2CO^2 = 100$	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C}\Theta\\K^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 = 138$ $\left.\begin{matrix}\overset{''}{C}\Theta\\K,H\end{matrix}\right\}\Theta^2 = 100$
$3HO,PO^5 = 98$	$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}\Theta\\H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3 = 98$	$3AgO,PO^5 = 419$	$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}\Theta\\Ag^3\end{matrix}\right\}\Theta^3 = 419$

Gleich wie bei den organischen Radicalen unterscheidet man auch bei den chemischen Elementen 1-, 2-, 3- und mehratomige Elemente, bei den Säuren 1-, 2- und 3basische Säuren und bei den Basen 1-, 2- und 3säurige Basen.

Einatomige Elemente: $\overset{'}{H}$, $\overset{'}{Cl}$, $\overset{'}{Br}$, $\overset{'}{J}$, $\overset{'}{F}$ und die meisten Metalle, die sich mit 1 Aequivalent Chlor, Brom, Jod vereinigen.

Zweiatomig: Θ, S, Se, Te ($\overset{''}{\Theta} = 16$, $\overset{''}{S} = 32$).

Dreiatomig: N, P, As, Sb ($\overset{'''}{N}$, $\overset{'''}{P}$, $\overset{'''}{As}$, $\overset{'''}{Sb}$).

Vieratomig: C ($= \overset{''''}{C}$), Sn, Ti, Si.

Das zusammengesetzte Radical $N\Theta^2$ in der Salpetersäure ist einatomig, daher mit $\overset{\prime}{N}\Theta^2$ bezeichnet; das Radical in der Schwefelsäure ist zweiatomig, daher mit $\overset{\prime\prime}{S}\Theta^2$ bezeichnet, das Radical $P\Theta$ in der Phosphorsäure ist dreiatomig, daher mit $\overset{\prime\prime\prime}{P}\Theta$ bezeichnet.

Das Eisenoxydhydrat $= Fe^2O^3,3HO = \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{Fe^2}\\ H^3\end{matrix}\right\} \Theta^3 = 107$ sieht Gerhard an als dreifach verdichtetes Wasser $\left.\begin{matrix}H^2\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\right\} \Theta^3$, in welchem 3 Atome H durch 2 Atome Eisen (durch Fe^2) ersetzt sind; letztere Fe^2 erscheinen also hier als dreiatomig. Jedem einzelnen Atome H sind sonach nur $^2/_3$ Fe $\left(= \frac{28 \cdot 2}{3} = 18{,}7\right.$ Gewichtstheile Eisen$\left.\right)$ aequivalent. Diese 18,7 Gewichtstheile Eisen bezeichnet er mit dem Namen Ferricum und mit der Formel fe, während 28 Gewichtstheile Eisen (das gewöhnliche Aequivalent des Eisens, Ferrosum genannt und mit Fe bezeichnet wird. So bekommt dann das Eisenoxydhydrat die Formel $\left.\begin{matrix}fe^3\\ H^3\end{matrix}\right\} \Theta^3$.

Künstliche Bildung organischer Verbindungen.

Besonders wichtig in dieser Beziehung sind die Arbeiten von Berthelot über die Synthese der Kohlenwasserstoffe. Unter dem Einflusse des elektrischen Flammenbogens, den man zwischen Spitzen von Kohle (die durch Glühen im Chlorgase vorher vom Wasserstoff befreit wurde) in einem Strome von reinem Wasserstoffgas hervorbringt, entsteht durch directe Vereinigung aus $4C + 2H$ der Körper C^4H^2, d. i. Acetylengas. Bringt man die Verbindung dieses Acetylens mit ammoniakalischem Kupferchlorür mit Zink und überschüssigem Ammoniak in Berührung, so nimmt das Acetylen den nascirenden Wasserstoff auf und bildet Aethylengas C^4H^4, aus welchem letzteren Alkohol dargestellt werden kann, ein Mutterkörper zahlreicher organischer Verbindungen.

Lässt man bei Dunkelrothgluth ein Gemenge von Schwefelkohlenstoff und HS oder H^3P auf Kupfer einwirken, so entstehen CuS, CuP, H und Sumpfgas C^2H^4, sowie merkliche Mengen von ölbildendem Gas C^4H^4, nebst Spuren von Naphtalin $C^{20}H^8$.

Wirkt metallisches Eisen bei Dunkelrothgluht auf ein Gasgemenge von Schwefelkohlenstoff = C^2S^4, von HS und Kohlenoxydgas = C^2O^2, so entsteht ölbildendes Gas C^4H^4, dessen Menge 1/16 des Kohlenstoffs im zersetzten Schwefelkohlenstoff beträgt.

Kohlenoxydgas, in verschlossenen Glasgefässen längere Zeit mit heisser Kalilauge geschüttelt, vereinigt sich mit dem Kalihydrat zu ameisensaurem Kali: $C^2O^2 + KO,HO = KO,C^2HO^3$. Wird der mit Hülfe desselben dargestellte ameisensaure Baryt geglüht, so liefert er Sumpfgas C^2H^4, Aethylengas C^4H^4 und Propylengas C^6H^6, aus denen Holzgeist, Weingeist und Propylverbindungen dargestellt werden können.

Essigsaures Natron (auch solches, dessen Essigsäure aus künstlich erzeugtem Alkohol stammt) liefert bei'm Glühen ölbildendes Gas C^4H^4, Propylengas C^6H^6, Butylendampf C^8H^8 und Amylendampf $C^{10}H^{10}$, aus denen sich die entsprechenden Aethyl-, Propyl-, Butyl- und Amylverbindungen erzeugen lassen (Berthelot).

In den lebenden Pflanzen finden solche Reductionsprocesse unter Einfluss des Lichtes bei gewöhnlicher Temperatur statt; der Sauerstoff der Kohlensäure und des Wassers wird gasförmig ausgeschieden und Kohlenoxyd und Wasserstoff, oder Kohlenstoff und Wasserstoff vereinigen sich zu organischer Substanz. Ammoniak und salpetersaure Salze liefern der Pflanze den Stickstoff für die stickstoffhaltigen organischen Verbindungen.

Im Thierleibe werden die Pflanzenstoffe weiter verarbeitet und theilweise oder völlig oxydirt; die thierische Wärme ist das Resultat solcher Oxydationen.

Analyse organischer Gemenge, vornehmlich von Pflanzentheilen.

Hierzu verwende man die Pflanzentheile möglichst frisch oder regelrecht getrocknet; man arbeite nicht mit zu kleinen Mengen; nehme die einzelnen Pflanzenorgane getrennt in Untersuchung, nicht allein Wurzeln, Rinden, Holz, Blätter, Blüthen, Samen für sich, sondern womöglich auch die einzelnen Theile der Samen, Blüthen und Rinden gesondert. Man achte auf das Alter der Theile, ob jüngere oder ältere Rinden, unreife oder reife Früchte u. s. w. vorliegen. Zur Extraction der Pflanzentheile dienen kaltes und heisses Wasser, Weingeist von verschiedener Stärke, Aether; mit

HCl oder SO^3 oder Essigsäure angesäuertes oder mit Ammoniak, Kali- oder Natronlauge oder Kalkmilch alkalisch gemachtes Wasser; angesäuerter oder alkalisirter Weingeist; Chloroform, Benzol, Amylalkohol, Schwefelkohlenstoff etc.

Die Stoffe müssen gehörig zerkleinert (zerquetscht, zerschnitten, zerstossen) werden, um die Ausziehung zu befördern. Bei'm Austrocknen vermeide man Temperaturen über 100° C.; namentlich dürfen amylonhaltige Pflanzentheile nicht erhitzt werden, da manches Stärkmehl schon bei 50° C. Kleister bildet. Durch Zerreiben solcher Theile, Zerquetschen und Schlämmen mit Wasser scheidet man das Amylon ab. Durch Pressen zwischen gelinde erwärmten Pressplatten gewinnt man den grösseren Theil des fetten Oeles ölreicher Samen, den Rest des Oels zieht man mit Aether oder Schwefelkohlenstoff aus. Durch Abkühlung scheidet man Talgarten aus den fetten Oelen. Durch Destillation der Pflanzentheile mit Wasser gewinnt man die ätherischen Oele und aromatischen Wässer, in denen flüchtige Säuren, Basen, Alkohole, Aldehyde etc. aufzusuchen sind. Aus den ätherischen Oele lassen sich durch Abkühlung campherartige Stoffe, Benzoësäure etc. abscheiden.

Den sauren ätherischen Oelen entzieht man die Säure mittelst Barytwasser und trennt die organischen Säuren vom Baryt durch verdünnte Schwefelsäure. Den alkalischen ätherischen Oelen entzieht man das Alkaloid durch verdünnte Schwefelsäure. Die schwefelsaure Lösung, mit Kalilauge und Aether geschüttelt, gibt an letzteren das Alkaloid ab. Die meisten schwefelsauren Alkaloide sind löslich im Alkohol; darin unlöslich sind schwefelsaures Ammoniak und schwefelsaures Methylamin.

Die Aldehyde der ätherischen Oele bindet man an saures schwefligsaures Alkali und zerlegt die vom unverbundenen Oele getrennte krystallinische Verbindung des schwefligsauren Aldehyd-Alkalis durch Destillation mit verdünnter HCl oder SO^3 oder mit Natronlauge. Das unverbundene Oel reinigt man durch Kalkmilch von SO^2, durch CaCl vom Wasser. Zur Vermeidung des Stossens bei Rectification feuchter ätherischer Oele bringt man zu denselben einige Stückchen reiner trockner Leinwand in die Retorte.

Naphten (z. B. essigsaures Aethyloxyd, valerians. Amyloxyd, salicyls. Methyloxyd) geben, mit Barytwasser destillirt, den entsprechenden Alkohol (Weingeist, Fuselöl, Holzgeist) im Destillate und die Säure an Baryt gebunden im Retortenrückstande.

Schwefelhaltige ätherische Oele besitzen üblen Geruch; sie geben, mit Salpetersäure gekocht, Schwefelsäure; ihre weingeistigen Lösungen fällen Platinchlorid und Quecksilberchlorid.

Sauerstoffhaltige indifferente ätherische Oele, durch CaCl getrocknet, wirken auf blankes Natrium oxydirend ein, während reine ölige Kohlenwasserstoffe Natrium nicht angreifen. Mit Natronhydrat und Kalk destillirt, bleiben die sauerstoffhaltigen Oele zurück, die Kohlenwasserstoffe gehen über. Durch fractionirte Destillation trennt man die Oele mit niedrigem von denen mit höherem Siedepunkte.

Die Behandlung der Kohlenwasserstoffe (z. B. der gasförmigen und öligen Produkte der trocknen Destillation der Stein- und Braunkohlen, des Torfs) mit Brom, concentrirter Schwefelsäure (rauchender und nichtrauchender) concentrirter Salpetersäure und mit Salpeterschwefelsäure gestattet eine Trennung derselben in solche, welche damit Verbindungen bilden (wie Bromäthylen, Propylschwefelsäure, Nitrobenzol) von denen, die solches nicht vermögen.

Die vom ätherischen Oel getrennten wässrigen Destillate können neben etwas gelöst gebliebenem ätherichen Oel auch im Wasser lösliche flüchtige Basen, Säuren, Aldehyde, Alkohole, Acetone und Naphten enthalten (so namentlich die von gegohrenen Pflanzenauszügen abdestillirten Wässer und die wässrigen Produkte der trocknen Destillation des Holzes). Man neutralisirt sie mit Kali, Natron oder, wenn diese starken Alkalien Zersetzung der organischen Substanz hervorrufen, mit Talkerde, selbst bereitetem frischgefällten kohlensauren Bleioxyd, kohlensauren Kupferoxyd oder Kupferoxydhydrat, concentrirt die Lösung im Destillir-Apparat und erhält im Rückstande die Säuren, im Destillat die Basen, Alkohole, Acetone und Aldehyde.

Das Destillat sättigt man mit verdünnter SO^3 und erhält bei abermaliger Destillation die Basen im Rückstande als schwefelsaure Salze. Die Alkohole, Acetone und Aldehyde finden sich bei diesen Rectificationen in den ersten Portionen des Destillats; sie müssen durch wiederholte Rectification, Behandlung mit CaO oder CaCl vom Wasser befreit werden. Gemengte Alkohole (Holzgeist, Weingeist, Propylalkohol, Butylalkohol, Fuselöl) sucht man durch fractionirte Destillation von einander zu trennen.

Die flüchtigen Säuren scheidet man aus ihren Salzen durch verdünnte SO^3, trennt sie durch theilweise Neutralisation mit Basen und Destillation, wobei die schwächeren Säuren in's

Destillat gehen, die stärkeren in der Retorte hinterbleiben (z. B. Valeriansäure im Destillat, Essigsäure im Retortenrückstande).

Die flüchtigen Basen neutralisirt man theilweise mit nichtflüchtiger Säure und destillirt, wobei die schwächeren Basen übergehen und die stärkeren hinterbleiben.

Leicht flüchtige Flüssigkeiten trennt man von schwer flüchtigen auch durch Abdunstung aus der Retorte im Kohlensäuregasstrome bei gelinder Wärme, unter Abkühlung der Vorlage.

Analyse wässriger Pflanzenauszüge.

Zur Untersuchung auf Eiweissstoffe zieht man das frische Material kurze Zeit mit eiskaltem Wasser aus, presst den Auszug erst durch Leinen, filtrirt ihn dann rasch durch möglichst viele kleine, vorher mit Wasser benetzte Papierfilter und prüft das Filtrat:

1) bei welcher Temperatur Gerinnung desselben eintritt;
2) ob die Gerinnung durch Hitze allein oder erst nach Zusatz von Essigsäure stattfindet;
3) ob Weingeist eine Fällung der Albumide bewirkt.

Der mit siedendem Wasser bereitete Planzenauszug dient zur Aufsuchung von Säuren, Basen, Süss- und Bitterstoffen. Man benutzt hierzu den Rückstand von der Destillation der Pflanzentheile mit Wasser. Um die zersetzende Wirkung von Fermenten abzuhalten, wird, sobald man die Gewinnung ätherischer Oele nicht beabsichtigt, die zerkleinerte Pflanzensubstanz erst dann in die Destillirblase gebracht, wenn das Wasser zum Sieden gekommen ist; die Fermente gerinnen dann sogleich und verlieren ihre spaltende Kraft auf gepaarte Verbindungen (wie Amygdalin, Myronsäure, Salicin etc.)

Die wässrige Abkochung wird noch warm vom Ungelösten abgeseiht und dieses ausgepresst. Schleimige, flockige oder krystallinische Abscheidungen aus den erkalteten Dekokten werden abgesondert. Bleibt die Flüssigkeit schleimig (von Gummi, Kleister, Pectinstoffen, Schleim) so mischt man Weingeist hinzu und trennt grossflockige Niederschläge durch Filtration, zähe, syrupartige Abscheidungen durch Decanthiren. Das Filtrat wird durch Destillation vom Weingeist befreit und der Rückstand wieder in Wasser aufgenommen. Man fällt die Lösung nun mit normalem essigsauren Bleioxyd (mit Bleizucker). Nichtschlei-

mige Abkochungen brauchen nicht mit Weingeist behandelt zu werden; man fällt sie sogleich mit wässriger Bleizuckerlösung.

Behandlung des Bleizuckerniederschlags. Dieser kann enthalten PO^5, SO^3, HCl, SiO^2, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Gerbsäuren, saure Farbstoffe. Man sammelt ihn auf einem Filter, wäscht mit Wasser und erhitzt mit Weingeist. Den darin unlöslichen Theil behandelt man mit warmer verdünnter Essigsäure, worin sich abermals ein Theil löst; das darin Unlösliche besteht meistens aus oxalsaurem Bleioxyd und Bleisalzen der genannten anorganischen Säuren. Die im Weingeist und in verdünnter Essigsäure löslichen Bleisalze organischer Säuren werden mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, um das Blei als PbS zu entfernen. Die in Essigsäure unlöslichen Bleiniederschläge werden mit Wasser angerührt und mit HS-gas behandelt; in den vom PbS abfiltrirten Flüssigkeiten befinden sich die Säuren. Das aus wässrigen Flüssigkeiten abgesetzte Schwefelblei muss mit Wasser oder Weingeist ausgekocht werden, um anhängende organische Stoffe demselben zu entziehen. Die weitere Trennung der abgeschiedenen Säuren geschieht entweder durch fractionirte Fällung mit Bleizucker oder Bleiessig, sowie durch fractionirte Lösung der Bleiniederschläge durch Essigsäure; oder durch Sättigung mit Kalkwasser oder Kalkmilch und Trennung der unlöslichen Kalksalze von den löslichen; oder durch Krystallisation, durch Eintrocknen und Wiederauflösen etc.

Behandlung der vom Bleizuckerniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit. Sie wird mit basisch essigsaurem Bleioxyd (mit Bleiessig) gefällt; der Niederschlag enthält schwächere Säuren, Farbstoffe, Gummi, gewisse Süss- und Bitterstoffe, ja sogar einzelne Alkaloide. Die letzteren werden dem gesammelten und mit Wasser gewaschenen Niederschlage durch kochenden Weingeist entzogen. Man rührt das Ungelöste mit Wasser an, behandelt mit HS und trennt das gebildete PbS von der Lösung der Säure, der Süss- und Bitterstoffe.

Die vom Bleiessigniederschlage abfiltrirte wässrige Flüssigkeit wird durch HS-gas vom Pb befreit, im Wasserbade eingedampft und der rückständige Syrup mit Weingeist vermischt. Das Ausgeschiedene trennt man von der Lösung und mischt diese mit Aether, wodurch vorhandener Zucker syrupartig abgeschieden wird. In der äther-alkoholischen Lösung sind Bitterstoffe und Alkaloide, Milchsäure etc. auf-

zusuchen. Zur Ermittelung der basischen Natur der ausgeschiedenen Stoffe dienen geröthetes Lacmuspapier, Aetznatron, kohlensaures Natron, Platinchlorid, Quecksilberchlorid, Gerbsäure; als Trennungsmittel Weinsäure nebst doppelt kohlensaurem Natron, Aether, Chloroform, Amylalkohol; fractionirte Fällung und Sublimation.

Auf gepaarte indifferente Bitterstoffe prüft man durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, oder mit Barytwasser, wobei häufig Zucker, Farbstoffe, ätherische Oele und Harze als Spaltungsprodukte auftreten. Die Milchsäure bindet man an Kalk oder Zinkoxyd, mit denen sie leicht krystallisirende Salze liefert.

In den letzten Mutterlaugen bleiben salpetersaure und essigsaure Alkalien.

Den wässrigen Abkochungen der Pflanzentheile können bittre und farbige Stoffe auch durch Thierkohle (Knochenkohle) entzogen werden; kochender Weingeist nimmt sie dann aus der Thierkohle in sich auf.

Oder man mischt die Abkochung mit Alaun, fügt überschüssiges kohlensaures Ammoniak hinzu, filtrirt den gefärbten Thonerdeniederschlag ab, neutralisirt das Filtrat nahezu mit verdünnter SO^3, dann vollständig mit Essigsäure, verdampft im Wasserbade und zieht den Rückstand mit Weingeist aus, welcher die vorhandenen Alkaloide und Bitterstoffe aufnimmt.

Analyse saurer wässriger Pflanzenauszüge.

Der Auszug (z. B. von alkaloidhaltigen Rinden) mit schwefelsäurehaltigem Wasser wird mit kohlensaurem Baryt behandelt; es fallen neben BaO,SO^3 auch organisch-saure Barytsalze und gewisse schwer lösliche Alkaloide nieder, welche mit Weingeist dem gesammelten Niederschlage entzogen werden. Verdünnte Schwefelsäure setzt die organischen Säuren in Freiheit, die man durch fractionirte Fällung mittelst essigsauren Baryts von einander zu trennen sucht.

Die durch kohlensauren Baryt nicht gefällten Säuren des ursprünglichen Auszugs sucht man nun durch Kupfervitriol zu fällen, dessen SO^3 auch den gelösten Baryt abscheidet. Die gefällten Kupferoxydsalze filtrirt man ab und behandelt sie unter Wasser mit Schwefelwasserstoffgas; in der vom CuS getrennten Flüssigkeit befinden sich die isolirten organischen Säuren;

Aus der vom Kupfervitriolniederschlag getrennten Flüssigkeit entfernt man das Kupfer durch HS, verjagt den HS durch Kochen und fällt sie durch Bleiessig. Dem Niederschlag entzieht man etwa mit gefällte Alkaloide durch Weingeist und behandelt ihn mit HS-gas zur Isolirung der Säure.

Die vom Bleiessigniederschlag getrennte Lösung wird durch HS vom Blei befreit und auf Alkaloide untersucht.

Analyse ammoniakalischer wässriger Auszüge von Pflanzentheilen.

Man säuert mit verdünnter Salzsäure an und kocht den abfiltrirten Niederschlag mit Weingeist aus, welcher z. B. Säuren, wie Chinovasäure löst, während eiweissartige Stoffe zurückbleiben.

Die Verbindungen gewisser organischer Säuren mit Kalk und Talkerde sind oft unlöslich in reinem und amoniakalischen Wasser und jene organischen Säuren selbst sind unlöslich in saurem Wasser. Dann zieht man den Pflanzentheil (z. B. eine Rinde) zuerst mit salzsäurehaltigem Wasser aus, um Kalk und Talkerde zu entfernen, darauf mit amoniakalischem Wasser, um die blossgelegte organische Säure aufzunehmen, die nun aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure gefällt wird. Auskochen mit angesäuertem Wasser oder Weingeist ist zu vermeiden, weil hierdurch Spaltungen organischer Verbindungen bewirkt werden können (z. B. des Solanins in Solanidin und Zucker).

Analyse weingeistiger Pflanzenauszüge.

Man destillirt von dem Auszuge den Weingeist im Wasserbade ab, behandelt den Retortenrückstand mit Wasser, welches leichtlösliche Salze organischer Säuren und Basen, Zucker, Bitterstoffe etc. auflöst, aber Harze, Fette, Wachsarten, Farbstoffe, gewisse Alkaloide und Bitterstoffe ungelöst lässt.

Der wässrige Auszug wird nach einander mit Bleizucker, Bleiessig etc. behandelt, wie oben die unmittelbar bereitete wässrige Abkochung. Seine Analyse ist leichter zu bewerkstelligen, als die der letzteren, da weder Gummi, noch Pectinstoffe, ebensowenig Salze der SO^3 und PO^5 in ihm vorhanden sind. Gelöste Farbstoffe kann man daraus durch frischgefälltes Thonerdehydrat abscheiden.

Die im Wasser unlöslichen Stoffe des Weingeist-Extracts sucht man durch Behandlung mit kaltem Weingeist, mit Aether, mit Schwefelkohlenstoff etc. zu trennen.

Ammoniakalisches Wasser löst daraus die sauren Harze, Salzsäure fällt dieselben wieder.

Aus der weingeistigen Lösung der Harze sucht man durch aufeinander folgende Anwendung weingeistiger Lösungen von essigsaurem Kupferoxyd, essigsaurem Bleioxyd gewisse saure Harze zu fällen und zerlegt die Niederschläge unter Weingeist durch Schwefelwasserstoffgas.

Die durch Bleizucker nicht fällbaren Harze werden nach Entfernung des Bleis durch HS mit schwacher Kalilauge behandelt. Die entstandene Lösung wird mit wässrigem Chlorcalcium gefällt, der gesammelte Niederschlag mit HCl behandelt und das abgeschiedene Harz durch Alkohol und Aether weiter zerlegt.

Die vom Harzkalkniederschlag getrennte Flüssigkeit gibt, mit HCl angesäuert, eine Fällung von Harz, welches man in Kalkwasser löst; Kohlensäuregas fällt daraus einen Theil Harz, während ein anderer Theil gelöst bleibt. Salzsäure entzieht beiden Fractionen den Kalk. Manche Harze sind gepaarte Verbindungen (z. B. Convolvulin, Jalapin, Scammonin, Athamantin, Peucedanin); man sucht sie in weingeistiger Lösung durch Alkalien, Baryt oder Säuren zu spalten.

Analyse von Fettgemengen.

Sie können theils durch mechanisches Auspressen, theils durch Ausziehung mittelst Aether oder Schwefelkohlenstoff oder starken Weingeist erhalten worden sein.

Der ätherische Auszug lässt nach dem Abdestilliren des Aethers im Wasserbade Gemenge von Fetten, Harzen und Farbstoffen, denen auch Bitterstoffe, Alkaloide und Säuren beigesellt sein können. Dieses Aetherextract gibt an Wasser die bitteren, basischen und sauren Stoffe ab, welche wie früher von einander getrennt werden.

Die hinterbleibenden gefärbten Fette und Harze werden mit Kalilauge verseift; die fetten Säuren und sauren Harze geben im Wasser lösliche Seifen, die indifferenten Harze bleiben ungelöst.

Kochsalz scheidet aus den Lösungen der Seifen nur die Fettseifen, nicht die Harzseifen. Salzsäure oder Schwefelsäure scheidet die fetten Säuren und sauren Harze aus den Seifen ab.

In Kalilauge gelöst, mit Aetzkali gesättigt, fällt manches Harzkali nieder, während anderes gelöst bleibt.

Die gewöhnlichen fetten Oele und Talge verseift man mit Kali- oder Natronlauge, zersetzt die Seife durch verdünnte SO^3, entfernt die ausgeschiedenen fetten Säuren, destillirt die saure Flüssigkeit und prüft das Destillat auf flüchtige Säuren (auf leicht lösliche, wie Essigsäure, Buttersäure oder schwer lösliche, wie Valeriansäure), wie oben das aromatische Wasser von der Destillation ätherischer Oele. Zur Analyse der fetten Säuren verseift man das fette Oel oder den Talg mit Kali- oder Natronlauge, versetzt mit Kochsalz und trennt die ausgeschiedene Natronseife von der darunter befindlichen Lauge (welche das Glycerin der Fette, zuweilen auch Benzoësäure enthält).

Die Natronseife wird im Wasser gelöst, durch Bleizuckerlösung gefällt und der gewaschene Niederschlag mit Aether behandelt, welcher die Bleioxydsalze der öligen, aber nicht die der talgartigen, fetten Säuren löst. Die Bleisalze werden unter Weingeist durch HCl, oder SO^3 oder HS zerlegt. Die Oelsäuren bindet man an Baryt, die Talgsäuren an Kali, und trennt durch fractionirte Fällung mit den essigsauren Salzen der Talkerde, des Baryt oder Bleioxyds die einzelnen Talgsäuren von einander,

Bei Fetten, die neben Oel- und Talgsäuren auch flüchtige Säuren enthalten, verseift man mit Natronlauge, säuert mit Weinsäure an, destillirt die flüchtigen Säuren ab und untersucht die rückständigen öligen und talgartigen Säuren, wie angegeben.

Zur Verseifung der Fette kann auch Kalkmilch dienen. Von der gebildeten Kalkseife wird die heisse glycerinhaltige Flüssigkeit abfiltrirt, diese mit Kohlensäure vom Kalk befreit und auf Glycerin, sowie auf Benzoësäure und ähnliche Säuren geprüft durch Bleiessig, ammoniakalisches, salpetersaures Silberoxyd etc.

Analyse der mittelst ammoniakalischen oder kalihaltigen Weingeistes bereiteten Pflanzenauszüge.

Man leitet Kohlensäure durch den Auszug, sammelt den entstandenen Niederschlag, säuert das Filtrat mit HCl an, wobei abermals Niederschläge entstehen können. So gewinnt man z. B. Chrysophansäure aus Flechten. (Das Ausführliche siehe in Fr. Rochleder's Anleitung zur Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen, Würzburg, 1858).

Die Analyse thierischer Theile ist mit noch grösseren Schwierigkeiten verknüpft, als die Pflanzenanalyse, da wegen Reichthums an leicht zersetzbaren Eiweissstoffen die Zersetzung der in Arbeit genommenen Gegenstände weit rascher eintritt, als bei Pflanzentheilen. Als Muster-Analysen in diesem Gebiete sind unter anderen zu nennen: Liebig's Untersuchung der Fleischflüssigkeit, Strecker's Analyse der Galle und Städeler's Abscheidung der Geruchstoffe des Harns.

Elementaranalyse organischer Verbindungen.

Die quantitative Bestimmung der Elementarbestandtheile organischer Körper, vornehmlich des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Stickstoffs, Schwefels und Sauerstoffs führt den Namen Elementaranalyse. Zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs verbrennt man die Substanz vollständig in einer dickwandigen Röhre von schwerschmelzbarem Glase, indem man 0,25 bis 0,50 Gramme der organischen Substanz mit überschüssigem Kupferoxyd oder chromsaurem Bleioxyd mengt und die so vorgerichtete Röhre in einem passenden kleinen Ofen im Glühen erhält. Durch einen Strom von Sauerstoffgas vervollständigt man die Ueberführung schwer verbrennlicher Stoffe in Kohlensäure und Wasser. Das letztere fängt man in einer mit trocknen Chlorcalciumstückchen gefüllten Röhre auf, die Kohlensäure lässt man durch Kalilauge absorbiren. Aus der Gewichtszunahme des Kaliapparats und der Chlorcalciumröhre erfährt man die Mengen der gebildeten Kohlensäure und des Wassers und kann nun aus den bekannten Aequivalenten der CO^2 und des HO die Mengen des C und H berechnen. Bestand die Substanz nur aus C und H, so wird die Summe des gefundenen C und H genau gleich sein der Menge der verbrannten Substanz. Enthielt diese ausserdem noch Sauerstoff, so ergibt sich die Menge desselben aus dem Verluste. Bei Stickstoffgehalt der organischen Substanz entweicht bei der Verbrennung derselben aller Stickstoff gasförmig; dieses Gas wird aufgefangen und nach Vornahme der nöthigen Correctionen wegen des Luftdrucks, der Temperatur und Feuchtigkeit aus dem beobachteten Volumen das Gewicht des Stickstoffs berechnet. Bei vielen Stickstoffverbindungen lässt sich durch Glühen derselben mit Natronkalk (einem trocknen Gemenge von NaO,HO + CaO) der Stickstoff in Form von Ammoniak (dem zuweilen Methylamin C^2H^5N und ähnliche flüchtige Basen beigemengt sind) entwickeln, das man

durch Salzsäure verdichtet, den gebildeten Salmiak mit Platinchlorid verbindet, den erhaltenen Platinsalmiak $H^4NCl,PtCl^2$ wägt und glüht. Für jedes Aeq. des erhaltenen Platins bringt man 1 Aeq. Stickstoff in Rechnung, weil der Platinsalmiak ebenso wie die Methylaminverbindung $C^2H^5N,HCl,PtCl^2$ und analoge Verbindungen immer auf 1 Aeq. Pt nur 1 Aeq. N enthalten. (Vergleiche J. Liebig's Anleitung zur Analyse organ. Körper. 2. Aufl. 1853).

Bestimmung der Aequivalente organischer Substanzen.

Das Aequivalent einer organischen Säure ermittelt man durch Analyse ihres Silberoxyd-, Bleioxyd- oder Barytsalzes. Silbersalze sind allen anderen vorzuziehen, da sie in der Regel wasserfrei zu erhalten sind und bei'm Glühen reines Silber hinterlassen. (Eine Ausnahme macht unter anderen cuminsaures Silberoxyd, welches geglüht, Kohlensilber = AgC hinterlässt, worin auf 94,5 Proc. Ag noch 5,5 Proc. C vorhanden sind.)

Das Aequivalent organischer Basen erfährt man durch Sättigen derselben mit trocknem HCl-gas oder durch Analyse der Verbindung ihrer salzsauren Salze mit Platinchlorid $PtCl^2$ oder Goldchlorid $AuCl^3$.

Bei zusammengesetzten Aethern, Fetten, Bitterstoffen u. dergl. lässt sich aus den Mengen der erhaltenen Spaltungsprodukte (des Alkohols, der Säure, des Glycerins oder Zuckers) das Atomgewicht derselben bestimmen. Bei unzersetzt flüchtigen Stoffen ist die Ermittelung der Dampfdichte ein wichtiges Hülfsmittel zur Erforschung ihres Atomgewichts. Das Gesetz, dass sich die Körper in Gasform stets nach einfachen Volumen-Verhältnissen verbinden und dass das Volumen der entstandenen Verbindung in Gasform zur Summe der Volumina der in Verbindung tretenden Gase stets in einem einfachen Verhältnisse steht, ist auch für die unzersetzt flüchtigen organischen Verbindungen gültig. Aequivalente Mengen der verschiedenen organischen Verbindungen in Gas- oder Dampfform besitzen gleiches Volumen und dieses ist so gross, wie dasjenige von 4 Aequivalenten Sauerstoffgas.

Bei vielen Kohlenwasserstoffen ergibt sich durch directe Verbindung mit Chlor, Brom oder Jod ihr Aequivalent; bei anderen Kohlenwasserstoffen sind die Mengen von Cl, Br, J oder NO^4,

welche an die Stelle von Wasserstoff in die Verbindung eintreten, den H substituiren, Mittel, das Aequivalent des Kohlenwasserstoffs zu bestimmen.

Homologie organischer Verbindungen.

Darunter versteht man (nach dem Vorgange von Schiel) Aehnlichkeit in der Zusammensetzung, im chemischen Verhalten und in den physikalischen Eigenschaften zwischen den einzelnen Gliedern progressiver Reihen organischer Verbindungen. Die Aehnlichkeit in der Zusammensetzung bezieht sich auf die chemischen Formeln homologer Verbindungen. Die Glieder einer homologen Reihe von Verbindungen unterscheiden sich entweder um nC^2H^2 oder um mC^2H von einander; ist der Unterschied nC^2H^2, so nennt man sie vorzugsweise homologe, ist er aber mC^2H, so nennt man sie hemiloge Verbindungen.

Beispiele homologer Reihen:

Reihe des Aethylens $= C^{2n}H^{2n}$: Aethylen $= C^4H^4$, Propylen $= C^6H^6$, Butylen $= C^8H^8$, Amylen $= C^{10}H^{10}$ etc.

Reihe des Alkohols $= C^{2n}H^{2n+2}O^2$: Holzgeist $= C^2H^4O^2$, Weingeist $= C^4H^6O^2$, Propylalkohol $= C^6H^8O^2$, Butylalkohol $= C^8H^{10}O^2$, Amylalkohol $= C^{10}H^{12}O^2$ etc.

Reihe der Ameisensäure $= C^{2n}H^{2n}O^4$: Ameisensäure $= C^2H^2O^4$, Essigsäure $= C^4H^4O^4$, Propionsäure $= C^6H^6O^4$, Buttersäure $= C^8H^8O^4$, Valeriansäure $= C^{10}H^{10}O^4$ etc.

Reihe der organischen Basen mit der allgemeinen Formel $C^{2n}H^{2n-5}N$: dahin Pyridin $= C^{10}H^5N$, Picolin $= C^{12}H^7N$, Lutidin $= C^{14}H^9N$ und Collidin $= C^{16}H^{11}N$.

Reihe des Glycocolls mit der allgem. Formel $C^{2n}H^{2n+1}NO^4$: Glycocoll $= C^4H^5NO^4$, Alanin $= C^6H^7NO^4$, Leucin $= C^{12}H^{13}NO^4$.

Die Aehnlichkeit der Glieder einer homologen Reihe in dem physikalischen Verhalten drückt sich besonders aus in den steigenden Schmelz- und Siedepunkten bei zunehmendem Gehalt an Kohlenwasserstoff, so zwar, dass z. B. bei der Alkoholreihe für einen Unterschied in der Zusammensetzung von C^2H^2 eine constante Siedepunktsdifferenz von 20° C. beobachtet wird.

Nach der von Gerhardt aufgestellten Siedepunktsregel findet für jede Erhöhung der chemischen Formel um 2 Aequivalente Kohlenstoff (2C = 12) eine Steigerung des Siedepunkts der Verbindung um 35° C. (für jede Verminderung der Formel um 2C ein Sinken

des Siedepunkts um 35° C.) statt; hingegen für jede Erhöhung der Formel um 2 Aeq. Wasserstoff (2H = 2 Gewichtstheile) ein Sinken des Siedepunkts um 15° C. (für jede 2 Aeq. H weniger eine Erhöhung des Siedepunkts um 15° C.) In Folge dessen für jede $2CH = C^2H^2$ mehr eine Erhöhung des Siedepunkts der Verbindung um 35 — 15 = 20° C. (und für jede C^2H^2 weniger eine Erniedrigung desselben um 20° C.)

Beispiel. Alkohol $C^4H^6O^2$ siedet bei 78° C.; Amylalkohol $C^{10}H^{12}O^2$ bei 132° C. Nun ist $C^{10}H^{12}O^2 - C^4H^6O^2 = C^6H^6 = 3(C^2H^2)$, ferner 132 — 78 = 54 und $\frac{54}{3}$ = 18° (anstatt 20°).

Bei den verschiedenen homologen Reihen schwankt diese Differenz und ist für die Alkohole annähernd 18° C., für die fetten Säuren annähernd 22° C.

Die Glycole machen eine auffallende Ausnahme von Gerhardt's Regel, indem bei ihnen der Siedpunkt mit steigendem C^2H^2-gehalt sinkt: nämlich Aethylglycol = $C^4H^6O^4$ siedet bei 197° C., Propylglycol = $C^6H^8O^4$ bei 188° C. und Amylglycol = $C^{10}H^{12}O^4$ bei 177° C.

Die Beziehung zwischen Atomgewicht und Schmelzpunkt tritt bei den Talgsäuren und Wachssäuren deutlich hervor; derselbe steigt mit Zunahme des Kohlenwasserstoffgehaltes. So schmilzt Laurostearinsäure $C^{24}H^{24}O^4$ bei 43,°6 C., Myristinsäure $C^{28}H^{28}O^4$ bei 53°,8 C., Palmitinsäure $C^{32}H^{32}O^4$ bei 62° C., Stearinsäure $C^{36}H^{36}O^4$ bei 69°,2 C., Cerotinsäure $C^{54}H^{54}O^4$ bei 81° C. und Melissinsäure $C^{60}H^{60}O^4$ bei 89° C.

Bei der Bernsteinsäure und ihren Homologen sinkt im Gegentheil der Schmelzpunkt mit steigendem Kohlenwasserstoffgehalte. So schmilzt Bernsteinsäure $C^8H^6O^8$ bei 180° C., Lipinsäure $C^{10}H^8O^8$ bei 151° C., Adipinsäure $C^{12}H^{10}O^8$ bei 140° C, Pimelinsäure $C^{14}H^{12}O^8$ bei 130° C., Korksäure $C^{16}H^{14}O^8$ bei 124° C., Lepargylsäure bei 118° C.; nur bei Sebacylsäure $C^{20}H^{18}O^8$ steigt er wieder auf 127° C.

Die Löslichkeit homologer Verbindungen im Wasser vermindert sich mit Zunahme des C^2H^2-gehaltes, wie das Beispiel der Essigsäure, der Buttersäure, Valeriansäure und der Talgsäuren zeigt, ebenso die Reihe der Bernsteinsäure. So lösen 100 Th. Wasser von 10 bis 18° C. 20 Th. Bernsteinsäure, aber nur 10,6 Th. Lipinsäure, 7,7 Th. Adipinsäure, nur 2,6 Th. Pimelinsäure, 1,04 Th. Korksäure und nur 0,46 Th. Sebacylsäure.

Isomerie, Metamerie und Polymerie organischer Substanzen.

Isomere Substanzen sind solche, welche zwar gleiche procentische Zusammensetzung, aber verschiedene physische und chemische Eigenschaften besitzen; so z. B. Weinsäure = $2HO,C^8H^4O^{10}$ und Traubensäure = $2HO,C^8H^4O^{10}$. Ist die Isomerie in der Verschiedenheit der Moleculargrösse begründet, so heissen die Körper polymer (Beispiele: Aethylen = C^4H^4, Propylen = C^6H^6, Butylen = C^8H^8, Amylen = $C^{10}H^{10}$); ist ihre Moleculargrösse dieselbe, die Gruppirung der Bestandtheile aber eine nachweisbar verschiedene, so nennt man die Körper metamer (Beispiel: essigsaures Methyloxyd, ameisensaures Aethyloxyd und Propionsäure haben sämmtlich die empirische Formel $C^6H^6O^4$; das erstere ist aber = $C^2H^3O,C^4H^3O^3$, das zweite = C^4H^5O, C^2HO^3 und die dritte = $HO,C^6H^5O^3$).

Organische Säuren, Basen, Salze und gepaarte Verbindungen.

Wie bei den anorganischen Verbindungen treffen wir bei den organischen auf entschiedene Säuren und entschiedene Basen. Die organischen Säuren sind einbasisch, zweibasisch und dreibasisch, je nachdem in einem Molecül derselben 1 oder 2 oder 3 Aeq. Wasser durch eben so viele Aequivalente einer einatomigen Basis ersetzt werden (Beispiele: Essigsäure = $HO,C^4H^3O^3$ gibt neutrales essigsaures Silberoxyd = $AgO,C^4H^3O^3$, ist mithin eine einbasische Säure. Weinsäure = $2HO,C^8H^4O^{10}$ gibt neutrales weinsaures Kali = $2KO,C^8H^4O^{10}$, ist mithin eine zweibasische Säure. Citronensäure = $3HO,C^{12}H^5O^{11}$ gibt citronensaures Kali = $3KO,C^{12}H^5O^{11}$, ist mithin eine dreibasische Säure).

Zu den entschieden basischen organischen Verbindungen gehören die Alkaloide (die stickstoffhaltigen organischen Basen). Die kräftigsten derselben neutralisiren die Säuren vollständig, so Morphin, Chinin, Nicotin etc.; die schwächeren unter ihnen vermögen dies nicht mehr, verbinden sich aber noch unmittelbar mit Säuren zu Salzen.

Basischen Charakter, d. h. Fähigkeit, sich mit Säuren zu verbinden und sie zu neutralisiren, besitzen aber auch die stickstofffreien Alkohole, Glycole, Glycerine, Süssstoffe (Mannit, Gly-

cose etc.), Aldehyde, viele ätherische Oele. Sie geben dabei Wasser ab, wie die Säuren. Die so entstandenen Verbindungen entsprechen den Salzen, führen aber den Namen gepaarte Verbindungen. Von den gewöhnlichen Salzen unterscheiden sie sich durch eine grössere Innigkeit der Vereinigung; ihre Bildungsweise ist von der Salzbildung durch eine grössere Schwierigkeit der Vereinigung unterschieden. Doch finden mannichfache Uebergänge zwischen ächten Salzen und gepaarten Verbindungen statt. Zu ihnen zählen: die zusammengesetzten Aether, die Naphten (Aethersalze), die fetten Oele, Talge, Wachse, manche Harze, viele Chromogene und Farbstoffe, Bitterstoffe, das Tannin, die natürlichen und die künstlich erzeugten gepaarten Säuren (z. B. Mandelsäure = Bittermandelöl + Ameisensäure; Benzinschwefelsäure = phenylschweflige Säure = $HO,C^{12}H^5O,S^2O^4$ = $C^{12}H^6,S^2O^6$; Benzoëschwefelsäure = $C^{14}H^6O^4$, S^2O^6 = $2HO,C^{14}H^4O^4,S^2O^4$). Man hat zur allgemeinen Bezeichnung dieser stickstofffreien, nicht alkaloidischen organischen Stoffe, welche mit Säuren Verbindungen eingehen können, die Namen Alkohole und Aether im weitesten Sinne gebraucht (und missbraucht): man spricht von ächten Alkoholen (Holzgeist, Weingeist), süssen Alkoholen (Glycolen, Glycerinen, Mannit, Glycosen), aromatischen Alkoholen (ätherisch-öligen Flüssigkeiten und Campherarten), fetten Alkoholen (Aethal, Cholesterin, Meconin). Verständlicher bleibt der Ausdruck stickstofffreie organische Basen für diese Körper. Das von Wurtz entdeckte Aethylenoxyd $C^4H^4O^2$ bildet das verbindende Glied mit den Alkaloiden durch seine Fähigkeit, die Säuren unmittelbar zu neutralisiren.

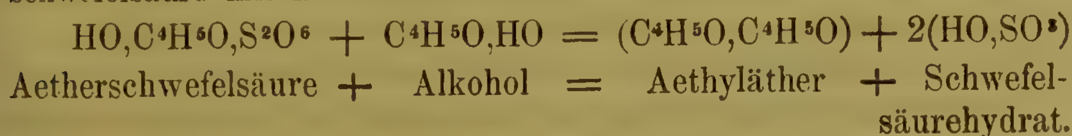
Einsäurige, zweisäurige und dreisäurige Basen.

Analog den 1-, 2- und 3basischen Säuren, kennt man auch 1-, 2- und 3säurige Basen oder Alkohole. Der gemeine Alkohol C^4H^5O,HO ist einsäurig, da er mit der Essigsäure das neutrale essigsaure Aethyloxyd $C^4H^5O,C^4H^3O^3$ liefert. Glycol = $C^4H^6O^4$ ist zweisäurig, da es den neutralen essigsauren Glycoläther $C^4H^4O^2$, $2C^4H^3O^3$ gibt; das Glycerin $C^6H^5O^3,3HO$ ist dreisäurig, weil z. B. neutraler essigsaurer Glycerinäther, das Triacetin, nach der Formel $C^6H^5O^3,3C^4H^3O^3$ zusammengesezt ist.

Auch die Pflanzencellulose $C^{12}H^{10}O^{10}$ muss wegen ihrer Fähigkeit, mit NO^5 das neutrale Pyroxylin = $C^{12}H^7O^7,3NO^5$ zu liefern, als eine dreisäurige stickstofffreie Basis angesehen werden.

Aether, Doppeläther, Doppelsäuren und wasserfreie Säuren (Anhydride).

Die Aether gewinnt man gewöhnlich durch Einwirkung ihrer schwefelsauren Salze auf den entsprechenden Alkohol in der Wärme. Z. B. den Aethyläther durch Destillation eines Gemisches von Aetherschwefelsäure mit Alkohol bei 140° C.

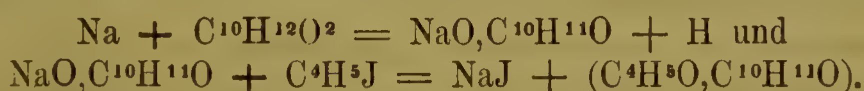


$$HO,C^4H^5O,S^2O^6 + C^4H^5O,HO = (C^4H^5O,C^4H^5O) + 2(HO,SO^3)$$

Aetherschwefelsäure + Alkohol = Aethyläther + Schwefelsäurehydrat.

Die Doppeläther entstehen, wenn Natrium auf den entsprechenden Alkohol wirkt und zu dem gebildeten Aethernatron das Chlorid, Bromid oder Jodid des anderen Aetherradicals gefügt wird.

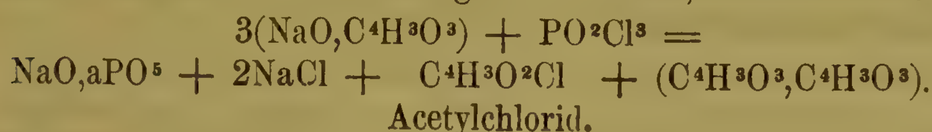
So entsteht z. B. Aethylamyläther $C^4H^5O, C^{10}H^{11}O$ wie folgt:



$$Na + C^{10}H^{12}O^2 = NaO,C^{10}H^{11}O + H \text{ und}$$
$$NaO,C^{10}H^{11}O + C^4H^5J = NaJ + (C^4H^5O,C^{10}H^{11}O).$$

Wasserfreie Säuren (Säurenanhydride) entstehen nach Gerhardt bei Einwirkung des Phosphoroxychlorids PO^2Cl^3 auf die wasserfreien Natronsalze der organischen Säuren. Als Nebenprodukte bilden sich die Chloride der Säureradicale.

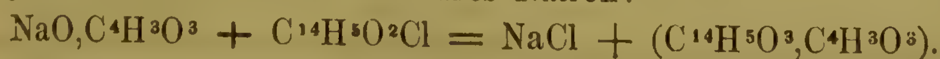
So entsteht wasserfreie Essigsäure $C^4H^3O^3,C^4H^3O^3$ wie folgt:



$$3(NaO,C^4H^3O^3) + PO^2Cl^3 =$$
$$NaO,aPO^5 + 2NaCl + C^4H^3O^2Cl + (C^4H^3O^3,C^4H^3O^3).$$

Acetylchlorid.

Die Doppelsäuren erhält man durch Einwirkung des Chlorids vom Radical der einen Säure auf das trockene Natronsalz der anderen; z. B. essigsaure Benzoësäure durch Destillation von Benzoylchlorid $C^{14}H^5O^2Cl$ über essigsaures Natron; oder von Chloracetyl $C^4H^3O^2Cl$ über benzoësaures Natron:



$$NaO,C^4H^3O^3 + C^{14}H^5O^2Cl = NaCl + (C^{14}H^5O^3,C^4H^3O^3).$$

Hier spielt die Benzoësäure gewissermassen die Rolle einer Basis gegen die Essigsäure.

Amide, Hydramide, Imide, Nitrile, Aminbasen, Aminsäuren, Amidosäuren und Azosäuren.

Amide, Imide und Nitrile entstehen aus trocknen neutralen Ammoniaksalzen durch Entziehung der Elemente des Wassers, wozu die Säure des Ammoniaksalzes den Sauerstoff, das Ammoniak den Wasserstoff liefert, z. B.

Acetamid = $C^4H^3O^2,H^2N$ entsteht nach der Gleichung

$$(H^3N,HO,C^4H^3O^3) - 2HO = C^4H^3O^2,H^2N.$$

Acetonitril = C^4H^3N = Cyanmethyl = C^2H^3,C^2N entsteht aus essigsaurem Ammoniak nach der Gleichung

$$(H^3N,HO,C^4H^3O^3) - 4HO = C^4H^3N.$$

Succinamid = $C^8H^4O^4,H^4N^2$ entsteht aus bernsteinsaurem Ammoniak:

$$(2H^4NO,C^8H^4O^6) - 4HO = C^8H^4O^4,H^4N^2.$$

Bei'm Erhitzen zerlegt sich das Succinamid in Ammoniak und Succinimid $C^8H^4O^4,HN$.

Acetamid ist ein Monamid, Succinamid ein Diamid; die dreibasische Citronensäure liefert ein Triamid = $C^{12}H^5O^8,H^6N^3$ (Citramid).

Die Amide sind krystallisirbar, von neutraler Reaction, besitzen aber häufig schwach basische Eigenschaften. Die Imide sind den Amiden ähnlich.

Die Nitrile sind Cyanverbindungen, erscheinen häufig ölig und reagiren neutral.

Oxalsaures Ammoniumoxyd	—	Wasser	=	Oxalonitril	=	Cyan
$2H^4NO,C^4O^6$	—	8HO	=	C^4N^2	=	(C^2N,C^2N)
Ameisensaures Ammoniumoxyd	—	Wasser	=	Formonitril	=	Cyanwasserstoff
H^4NO,C^2HO^3	—	4HO	=	C^2HN	=	H,C^2N
Essigsaures Ammoniumoxyd	—	Wasser	=	Acetonitril	=	Cyanmethyl
$H^4NO,C^4H^3O^3$	—	4HO	=	C^4H^3N	=	C^2H^3,C^2N
Propionsaures Ammoniumoxyd	—	Wasser	=	Propionitril	=	Cyanäthyl
$H^4NO,C^6H^5O^3$	—	4HO	=	C^6H^5N	=	C^4H^5,C^2N
		u. s. w.				

Die Amide, Imide und Nitrile werden in der Kälte weder durch Alkalien noch durch Säuren zerlegt. Bei'm Kochen mit starker Alkalilauge nehmen sie Wasser auf, entwickeln wiederhergestelltes Ammoniak und bei'm Alkali bleibt die regenerirte Säure. Z. B. $HC^2N + 4HO = H^4NO,C^2HO^3$. Aus Cyanmethyl wird essigsaures Ammoniak: $C^2H^3,C^2N + 4HO = H^4NO,C^4H^3O^3$.

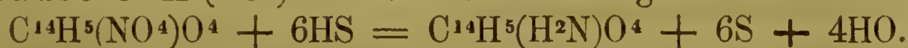
Aminsäuren entstehen durch Ueberentwässerung *saurer* Ammoniaksalze. So verliert z. B. zweifach oxalsaures Ammoniak = H^4NO,HO,C^4O^6 auf 230° C. erhitzt Wasser und hinterlässt *Oxaminsäure* = HO,C^2O^2,H^2N,C^2O^3. Bei Vereinigung *wasserfreier Säuren* mit Ammoniak entstehen aminsaure Ammoniumoxydsalze.

Mit starker Alkalilauge gekocht geben auch die Aminsäuren wiederhergestellte Säuren und Ammoniak.

Mit *salpetriger Säure* behandelt geben die Amide unter *Stickgas*-Entwickelung die ursprüngliche Säure wieder. So liefert *Asparagin* $C^8H^8N^2O^6 = C^8H^4O^6,H^4N^2$ (Aepfelsäureamid) mit $2NO^3$ behandelt Aepfelsäure $C^8H^6O^{10}$ und Stickgas:

$$C^8H^4O^6,H^4N^2 + (N^2O^4 + O^2) = 2HO + (2HO,C^8H^4O^8) + 4N.$$

Amidosäuren entstehen durch Reduction der *Nitrosäuren* mittelst Schwefelammonium oder Essigsäure und metallischem Eisen. Z. B. die *Amidobenzoësäure* $C^{14}H^5(H^2N)O^4$ aus *Nitrobenzoësäure* $C^{14}H^5(NO^4)O^4$ nach der Gleichung



$$C^{14}H^5(NO^4)O^4 + 6HS = C^{14}H^5(H^2N)O^4 + 6S + 4HO.$$

Während bei den *Aminsäuren* das Amid H^2N den *Sauerstoff* substituirt, ersetzt es in den *Amidosäuren* den *Wasserstoff*.

Die *Amidosäuren* besitzen merkwürdigerweise *zugleich saure und basische Eigenschaften*. So liefert die Amidobenzoësäure (auch *Benzamsäure* genannt) mit Silberoxyd das Salz $AgO,C^{14}H^4(H^2N)O^3$ und mit Salpetersäure das Salz salpetersaure Benzamsäure = $C^{14}H^5(H^2N)O^4,HO,NO^5$.

Azosäuren entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidosäuren. In ihnen ist ein Theil Wasserstoff durch *Stickstoff* ersetzt. So entsteht aus Amidobenzoësäure *Diazoamidobenzoësäure* = $2HO,C^{28}H^9N^3O^6 = C^{14}H^5(H^2N)O^4 + C^{14}H^4(N^2)O^4$ nach der Gleichung:



$$2C^{14}H^5(H^2N)O^4 + NO^3 = 2HO,C^{28}H^9N^3O^6 + 3HO.$$

Hydramide sind neutrale amidartige Verbindungen, welche bei Einwirkung des Ammoniaks auf *Aldehyde* (d. h. die Mittelstufen zwischen den Alkoholen und den daraus entstehenden Säuren) sich bilden. So entsteht *Hydrobenzamid* $C^{42}H^{18}N^2$ nach der Gleichung:



$$3C^{14}H^6O^2 + 2H^3N = C^{42}H^{18}N^2 + 6HO.$$

Aminbasen entstehen bei Einwirkung des Ammoniaks auf Alkohole und Aether. Man unterscheidet Amidbasen = RH^2N, Imidbasen = R^2HN, Nitrilbasen = R^3N und Ammoniumbasen = R^4NO,HO je nachdem 1, 2, 3 Aeq. des Wasserstoffs im Ammoniak oder 4 Aeq. H im Ammoniumoxyd durch ebensoviel Aeq. Alkoholradical (R) ersetzt sind. Man kennt Monamine, Diamine, Triamine etc., d, h. organische Basen, die in 1 Molecule 1, 2, 3 etc. Aeq. Ammoniak vereinigt enthalten. So ist Anilin = Phenylamin = $C^{12}H^5,H^2N$ ein Monamin, entsprechend H^3N; der Harnstoff = C^2O^2,H^4N^2 hingegen ist ein Diamin, entsprechend H^6N^2.

(Das Weitere siehe bei den Alkaloiden.)

Oxydation organischer Substanzen.

Sie wird durch folgende Mittel bewirkt:

durch Platinschwarz und atmosph. Luft (Umwandlung von Weingeist in Essigsäure);

durch Braunstein und Schwefelsäure (Alkohol wird hierdurch in Acetal, Aldehyd und Essigsäure übergeführt);

durch Chromsäure (Fuselöl wird durch $KO,CrO^3 + SO^3$ zu Amylaldehyd und Valeriansäure oxydirt);

durch Uebermangansäure (Oxalsäure in saurer, Ameisensäure in alkalischer Lösung wird durch Mn^2O^7 in CO^2 verwandelt);

durch Bleihyperoxyd (Harnsäure wird durch PbO^2 in Allantoïn, Harnstoff und Oxalsäure zersetzt; siehe bei Harnsäure);

durch Kupferoxydhydrat (bei Gegenwart von freiem Kali oder Natron gibt das CuO,HO Sauerstoff ab und wird zu rothem Kupferoxydul, sobald gleichzeitig vorhanden sind: Krümelzucker, Milchzucker, Syrupzucker, Metapectinsäure, Dextrin, Aldehyd, Lactucin, Pikrotoxin, Harnsäure, arsenige Säure etc. Auf diese Reaction gründet sich Trommer's qualitative, sowie Barreswil's und Fehling's quantitative Zuckerprobe);

durch Silberoxyd;

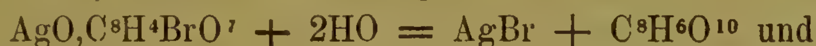
durch Arsensäure (Bildung von Anilinviolet aus Anilin durch AsO^5, welche dabei zu AsO^3 reducirt wird);

durch Eisenoxyd-, Eisenchlorid- und Ferridcyankalium-Lösung;
durch Jodsäure, Chlorsäure und Salpetersäure.

Bei Einwirkung der NO^5 auf organische Stoffe wird die Oxydationserscheinung dadurch verwickelter, dass sich Cyan- und Nitroverbindungen neben reinen Oxyden bilden. So z. B. aus Bittermandelöl $= C^{14}H^6O^2$ neben Benzoësäure $C^{14}H^6O^4$ auch Blausäure HC^2N und Nitrobittermandelöl $C^{14}H^5(NO^4)O^2$.

Oxydationen durch Vermittelung des Chlors, Broms und Jods.

Aus Bernsteinsäure $C^8H^6O^8$ entstehen durch Brom die Mono- und Dibrombernsteinsäure $C^8H^5BrO^8$ und $C^8H^4Br^2O^8$. Bei Behandlung der Silbersalze dieser gebromten Säuren mit Wasser entsteht aus der ersteren Aepfelsäure $C^8H^6O^{10}$, aus der letzteren Weinsäure, nach den Gleichungen:



$$AgO,C^8H^4BrO^7 + 2HO = AgBr + C^8H^6O^{10} \text{ und}$$



$$2AgO,C^8H^3Br^2O^6 + 4HO = 2AgBr + C^8H^6O^{12} \text{ (Kekulé).}$$

Aus Salicylsäure $C^{14}H^6O^6$ und Jod wird Dijodsalicylsäure $= C^{14}H^4J^2O^6$, welche mit 4HO sich zerlegt in 2HJ und Gallussäure $= C^{14}H^6O^{10}$ (Lautemann).

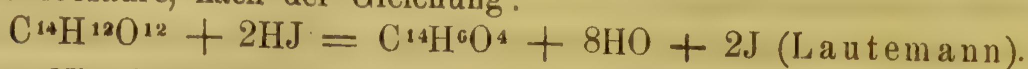
Oxydationen durch schmelzendes Kalihydrat.

Alkohole werden durch KO,HO in die entsprechenden Säuren verwandelt und bei stärkerer Hitze werden diese Säuren weiter in Kohlensäure und Acetone zerlegt. Z. B. aus Alkohol wird Essigsäure, aus dieser Aceton $+ CO^2$: $2(KO,C^4H^3O^3) = 2(KO,CO^2) + C^6H^6O^2$ (Aceton).

Reduction organischer Oxyde, sowie der Nitroverbindungen.

Sie geschieht durch nascirenden Wasserstoff, durch Natriumamalgam, durch Zink und verdünnte SO^3, Zink und alkalische Laugen, durch Jodwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, schweflige Säure, Zinn und Salzsäure, Traubenzucker und alkalische Lauge; Jodphosphor etc.

Beispiele: *Chinasäure*, mit PJ^2 und HO destillirt gibt Benzoësäure, nach der Gleichung:



$$C^{14}H^{12}O^{12} + 2HJ = C^{14}H^6O^4 + 8HO + 2J$$ (*Lautemann*).

Nitrobenzol $C^{12}H^5NO^4 + 6(Zn + HO,SO^3) = 6(ZnO,SO) + 4HO + C^{12}H^7N$ (= Anilin).

Einwirkung der Halogene auf organische Verbindungen.

Chlor, Brom und Jod wirken *wasserstoffentziehend* und *substituirend* auf die meisten organischen Körper ein (Siehe Seite 4 über Substitution); die gebildeten Wasserstoffsäuren bleiben häufig mit dem Substitutionsprodukt verbunden. Sie wirken energischer oder schwächer, je nachdem man dieselben in grösserer oder geringerer Menge, rascher oder langsamer, im Sonnenlicht oder ohne dasselbe, kalt oder warm, verdünnt oder concentrirt anwendet. Chlor wirkt am kräftigsten, Brom weniger stark, Jod am schwächsten. Die *Farbstoffe* werden rasch durch die Halogene zerstört. Da das Chlor aus Wasser im Lichte Sauerstoffgas entwickelt, während HCl entsteht und dieser nascirende Sauerstoff kräftige Oxydation hervorruft, so zählt man das Chlor auch zu den Oxydationsmitteln; besonders aber die *unterchlorige Säure* ClO und ihre Salze mit KO, NaO und Kalk.

Einwirkung der starken Mineralsäuren auf organische Substanzen.

Salpetersäure. Ihre oxydirende Wirkung, ihre Fähigkeit *Nitroverbindungen* zu erzeugen, wurden schon besprochen. Besonders energisch wirken Mischungen aus Salpeter und concentrirter Schwefelsäure, oder concentrirter Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure.

Man unterscheide wohl die *Salpetersäureverbindungen* (mit NO^5) von den *Untersalpetersäureverbindungen* (mit NO^4). Zu den ersteren gehören unter anderen das Pyroglycerin (Glonoïn), der Pyromannit, das Pyroxylin oder die salpetersaure Cellulose = $C^{12}H^7O^7,3NO^5$; zu den letzteren das *Nitrobenzol* = $C^{12}H^5(NO^4)$. In den ersteren ist *Wasser* durch Salpetersäure, in den letzteren *Wasserstoff* durch Untersalpetersäure ersetzt.

Schwefelsäure. In wasserfreier Form mit organischem Stoffe zusammentreffend erzeugt sie gepaarte Säuren. Z. B. mit Benzin $C^{12}H^{6}$ die Benzinschwefelsäure. Das concentrirte Schwefelsäurehydrat HO,SO^{3} zerstört viele organische Stoffe in Folge ihrer energischen Wasseranziehung und veranlasst in wasserfreien organischen Verbindungen den H und O derselben, zu HO zusammentreten, dessen sie sich bemächtigt. Dabei findet Abscheidung von Kohle (Schwärzung) statt, welche ihrerseits in der Wärme die Schwefelsäure zu $S^{2}O^{5}$, SO^{2}, ja bis zu S reducirt. Die concentrirte Schwefelsäure begünstigt die Aetherbildung.

Salzsäure, in Form von Gas HCl, dient ebenfalls zur Erzeugung von Aetherarten (siehe diese); sie vereinigt sich mit vielen ätherischen Oelen, z. B. mit Terpenthinöl zu krystallischen Verbindungen.

Verdünnte Salzsäure (und verdünnte Schwefelsäure) bewirken bei Erhitzung mit gewissen organischen Verbindungen Umsetzungen und Spaltungen derselben, so namentlich der Glycogene (Cellulose, Amylum, Schleim) und Glycoside (Amygdalin, Salicin, Solanin etc.), welche dabei Zucker liefern. Bei längerer Einwirkung auf Eiweisskörper, Zuckerarten, Extractivstoffe erzeugen diese Säuren amorphe braune Produkte (Huminsubstanzen).

Phosphorsäure, im wasserfreien Zustande auf sauerstoffhaltige ätherische Oele einwirkend entzieht denselben Sauerstoff und Wasserstoff in Form von Wasser und erzeugt sauerstofffreie Kohlenwasserstoffe z. B. aus Menthencampher $C^{20}H^{20}O^{2}$ das Menthen $C^{20}H^{18}$.

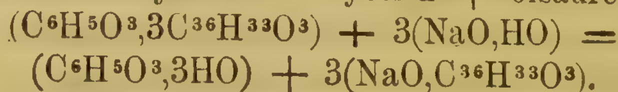
Auch $PO^{2}Cl^{3}$, PCl^{5}, P + 5Br und P + 3J dienen zur Entwässerung organischer Stoffe; der H derselben tritt an das Halogen, der Sauerstoff an den Phosphor.

Alkalien und Erdalkalien verbinden sich mit organischen Säuren zu wahren Salzen; allein viele derselben werden durch überschüssiges Alkali rasch verändert, z. B. die Gerbsäuren. Aus den Salzen der Alkaloide scheiden sie diese unmittelbar ab; aus den Verbindungen der Aether mit Säuren, isoliren sie bei'm Kochen nicht den Aether, sondern in den meisten Fällen das Hydrat desselben, den Alkohol.

Die Fette und Wachsarten werden durch sie verseift, d. h. unter Abscheidung der Fettbasis (des Glycerins, Aethals) oder Wachsbasis (Melissylalkohol) in ölsaure und talgsaure Alkalien verwandelt. Die oxydirende Wirkung des schmelzenden Alkalihydrats wurde schon erwähnt. Das Bleioxyd wirkt auf die Fette ähnlich; die dabei entstehenden Verbindungen heissen Bleipflaster.

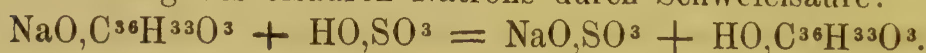
Beispiel der Verseifung:

Olein + Natronhydrat = Glycerin + ölsaures Natron.



$$(C^6H^5O^3,3C^{36}H^{33}O^3) + 3(NaO,HO) =$$
$$(C^6H^5O^3,3HO) + 3(NaO,C^{36}H^{33}O^3).$$

Zersetzung des ölsauren Natrons durch Schwefelsäure:



$$NaO,C^{36}H^{33}O^3 + HO,SO^3 = NaO,SO^3 + HO,C^{36}H^{33}O^3.$$

Einwirkung der Wärme auf organische Körper.

Durch Wärme unzersetzt in Dampf überführbare Körper heissen flüchtige (sublimirbare und destillirbare); unter den organischen Stoffen gehören z. B. Alkohol, ätherische Oele, Camphore, Essigsäure, Caffeïn hierher. Nicht flüchtig sind z. B. Eiweiss, Cellulose, Amylon, Zucker, Chinin, Abietinsäure, Weinsäure, Olein.

Schon bei Temperaturen, nicht weit über dem Siedepunkte des Wassers, beginnt bei vielen nicht flüchtigen organischen Stoffen eine Molecularveränderung einzutreten, die sich durch Verlust der Krystallisirbarkeit, leichtere Schmelzbarkeit, veränderte Löslichkeit, verminderte Sättigungscapacität, veränderten Geschmack etc. kund gibt.

Auffällige Beispiele liefern Weinsäure, Aepfel-, Citronen- und Milchsäure (siehe diese).

Bei stärkerer Hitze erleiden die nicht flüchtigen organischen Substanzen eine Röstung, d. h. sie färben sich gelb, braun und zuletzt schwarz durch abgeschiedene Kohle.

Geschieht diese Erhitzung in Destillirgefässen, so sammeln sich die flüchtigen Zersetzungsprodukte als saures oder alkalisches wässriges Destillat, brenzliches Oel und Theer in der Vorlage, während gasige Produkte in die Luft entweichen und Kohle in den Retorten bleibt. Bei dieser trocknen Destillation liefern geruch- und geschmacklose organische Stoffe auffallend schmeckende und stark riechende Produkte; neutrale Stoffe geben bald neutrale, bald saure, bald alkalische Destillationsprodukte; eine einzige

nicht flüchtige organische Säure gibt oft mehre flüchtige Säuren, eine einzige organische Basis mehre flüchtige Basen.

Auch die unzersetzt flüchtigen organischen Stoffe erleiden eine Zersetzung, wenn man ihre Dämpfe durch glühende mit Bimsteinstückchen erfüllte Röhren leitet; so zerfällt Alkoholdampf in der Glühhitze in Kohle, Sumpfgas und Wasser.

Feste Kohlenwasserstoffe zerfallen bei der trockenen Destillation in ölige und gasförmige Hydrocarbüre.

Sauerstoffhaltige organische Substanzen liefern CO^2, C^2O^2, HO, H, gasige, flüssige und feste Kohlenwasserstoffe, sauerstoffärmere und sauerstoffreichere Kohlenwasserstoffoxyde etc. (Beispiel: die trockene Destillation des Holzes; siehe bei Holzgeist.)



$$C^{12}H^{10}O^{10} \text{ (Cellulose)} =$$



$$C^4H^4O^4 \text{ (Essigsäure)} + C^2O^2 + C^2O^4 + C^2H^4 + C^2 + H^2.$$

Sehr complicirt werden die Produkte der trocknen Destillation organischer Stoffe, wenn diese C, H, N, O und S enthalten, indem zu den genannten Zersetzungsprodukten noch Ammoniak, Blausäure, Schwefelkohlenstoff, HS, SO^2, flüchtige organische Basen etc. treten (Beispiel: Ol. animale foetidum aus Knochen).

Bei gechlorten Verbindungen tritt das Chlor in Form von HCl unter den Produkten der trockenen Destillation auf, bei arsenhaltigen das Arsen als Metall, als Arsenwasserstoff, Kakodyl etc.

Selbstentmischungen organischer Körper.

Eine allgemeine Eigenschaft der organischen Substanzen ist die Fähigkeit derselben, ihre Elemente zu neuen Verbindungen umzusetzen, sobald sie dem Organismus entnommen, den Einflüssen einer gelinden Wärme, der Luft und der Feuchtigkeit ausgesetzt, sich selbst überlassen bleiben. Diese Selbstentmischung verläuft bald schneller, bald langsamer; zu den rascher verlaufenden Zersetzungen dieser Art gehören Fäulniss, Gährung, Spaltung und Umsetzung, zu den langsameren die Verrottung, Vermoderung, Farbstoffbildung, das Ranzigwerden, die Säuerung und die Verwesung.

Gährung ist die rascher verlaufende Zersetzung eines organischen Körpers in Folge der Einwirkung einer anderen im Zustande der Umsetzung begriffenen organischen Substanz (des Gährungserregers oder Fermentes, dessen Trä-

ger zuweilen ein pflanzlicher oder thierischer Organismus, eine *Hefenzelle* oder ein *Infusorium* sein kann), unter Mitwirkung von *Wasser* und Wärme, ohne dass eine weitere chemische Einwirkung wahrzunehmen wäre, als die der *Elemente des Wassers*.

Geht die Umwandlung ohne *Gasentwickelung* vor sich, so spricht man von einer *Umsetzung*; entwickeln sich Luftblasen, die an der Oberfläche der Flüssigkeit Schaum (Gischt, Gäscht) bilden, so nennt man die Erscheinung eine *gewöhnliche Gährung* (wie die allbekannte Bier- und Weingährung); besitzen die entweichenden Gase *üblen Geruch*, so redet man von *Fäulniss*.

Der allgemeine Charakter jeder ächten Gährung (der stillen, der prickelnden, wie der fauligen) ist eine chemische Bindung von Wasser durch den gährenden Körper und *eine Trennung dieses Wassers in seine Elemente*; der *Wasserstoff* entweicht entweder als Gas oder tritt mit einem Theile des gährenden Körpers in Verbindung, während der *Sauerstoff* des Wassers sich des anderen Theiles des zerfallenden Körpers bemächtigt.

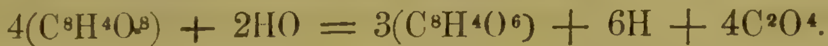
Die ächte Gährung ist eine durch den Gährungserreger eingeleitete *theilweise Oxydation* einer organischen Substanz durch den *Sauerstoff* des Wassers, begleitet von einer *theilweisen Reduction* der organischen Substanz durch den *Wasserstoff* des Wassers.

Der *gährende* organische Körper zerfällt, wie der einer *trockenen Destillation bei Luftabschluss unterworfene* unter Mitwirkung der Elemente des Wassers in *sauerstoffreichere* und in sauerstoffärmere bis sauerstofffreie *wasserstoffreichere* Verbindungen. Was bei der trockenen Destillation die *Wärme*, das leistet bei der Gährung der *Gährungserreger*.

Als *Umsetzungen* sind namhaft zu machen: die Bildung von *Milchsäure* = $C^6H^6O^6$ aus Zucker $C^{12}H^{12}O^{12}$ durch Käse, bei Gegenwart von Wasser und Kreide; sodann die Bildung von *Zucker* $C^{12}H^{12}O^{12}$ aus *Stärkmehl* $C^{12}H^{10}O^{10}$ durch Diastase oder Mundspeichel und die Erzeugung von *Pectinsäuren* aus Pectose und Pectin durch Einwirkung von Pectase.

Als *ächte Gährungen* müssen gelten: die *Alkoholgährung*, bei welcher eine wässrige Lösung von Krümelzucker oder Syrupzucker $C^{12}H^{12}O^{12}$ durch Hefenzellen in *Alkohol* und *Kohlensäure* zerlegt wird: $C^{12}H^{12}O^{12} = 2(C^4H^6O^2 + C^2O^4)$; die *Buttersäuregährung*, bei welcher Milchzucker oder Milchsäure bei Gegenwart von Käse, Kreide und Wasser Buttersäure, Kohlen-

säure und Wasserstoffgasliefern: $C^{12}H^{12}O^{12} = C^8H^8O^4 + 4H + 2C^2O^4$ und die Bernsteinsäuregährung aus Aepfelsäure, fumar-, aconit-, und asparagins. Alkalien oder Asparagin bei Gegenwart von Käse, Kreide und Wasser.



$$4(C^8H^4O^8) + 2HO = 3(C^8H^4O^6) + 6H + 4C^2O^4.$$

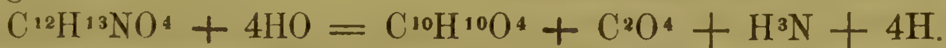
Unter den Fäulnissprocessen ist die Fäulniss des Harnstoffs $C^2H^4N^2O^2$ und des Leucins $C^{12}H^{13}NO^4$ bemerkenswerth.

Der Harnstoff, in Wasser gelöst und mit Blasenschleim in Berührung, liefert kohlensaures Ammoniak.



$$C^2H^4N^2O^2 + 4HO = 2H^4NO,C^2O^4.$$

Das Leucin, mit Fibrin und Wasser hingestellt, zerfällt unter Bildung von Valeriansäure, Kohlensäure, Ammoniak und Wasserstoffgas.



$$C^{12}H^{13}NO^4 + 4HO = C^{10}H^{10}O^4 + C^2O^4 + H^3N + 4H.$$

Gährung und Fäulniss hemmende, antiseptische Mittel.

Zu ihnen gehören: Entfernung der Feuchtigkeit, Abhaltung des Sauerstoffs (der atmosphärischen Luft), chemische Bindung des zu conservirenden organischen Körpers oder des Fermentes an irgend eine unverwesliche Substanz (an eine Säure, eine Basis oder ein Metallsalz, namentlich an Eisensalz).

Auch wirkt die Gegenwart sauerstoffabsorbirender Körper (SO^2, ätherischer Oele) antiseptisch.

Endlich ist die Aufbewahrung bei niedrigen Temperaturen ein Mittel zur Verhinderung oder Verzögerung der Gährung und Fäulniss, während Temperaturen zwischen 10 bis 40° C. den Gährungen am günstigsten sind. —

Verrottung nennt man das Zerfallen organischer Gewebe in ihre einzelnen Gewebsbestandtheile.

Vermoderung (Humification) ist eine langsame Selbstentmischung organischer Substanzen bei theilweise gehemmtem Luftzutritt, wobei dunkelgefärbte, kohlenstoffreiche Zersetzungsprodukte (Humuskörper), CO^2, Sumpfgas, Ammoniak und Wasser auftreten. Die Torfbildung und Farbstoffbildung gehört hierher.

Verwesung endlich ist das langsame Zerfallen organischer Körper in Oxydationsprodukte, bei ungehindertem Zutritt der Luft und der Feuchtigkeit bei einer mittleren Temperatur.

Als Endprodukte derselben treten Kohlensäure, Wasser und salpetersaure Salze auf. Das Verharzen ätherischer Oele, das Ranzigwerden fetter Oele, die Säuerung des Weingeistes, die Bildung kohlensaurer Salze in Lösungen oxalsaurer Alkalien sind Verwesungsprocesse.

Gruppirung der organisch-chemischen Verbindungen.

Die einzelnen Verbindungen sind in folgende Gruppen vertheilt:

1) Cyan und seine pharmaceutisch wichtigen Verbindungen.
2) Kohlenoxyd und seine Verbindungen.
3) Alkohole, ihre Aether, Kohlenwasserstoffe, Aldehyde, Säuren, Glycole, Glycerine etc.
4) Aetherische Oele und Camphore, aromatische Alkohole sammt ihren Aldehyden, Säuren, Kohlenwasserstoffen und Harzen.
5) Süssstoffe.
6) Fruchtsäuren und Zuckersäuren.
7) Schleimstoffe:
   A. Schleime, Gallerten, Satzmehle und Zellstoffe der Pflanzen.
   B. Glycogene des Thierreichs.
   C. Proteinstoffe des Pflanzen- und Thierreichs.
8) Extractivstoffe:
   I. Adstringirende Stoffe und Gerbsäuren.
   II. Huminsubstanzen.
   III. Organisehe Farbstoffe und Chromogene.
      A. Pflanzenfarbstoffe:
         a) gelbe und rothe,
         b) grüne und blaue.
      B. Thierfarbstoffe.
   IV. Organische Bitterstoffe.
      A. Pikroglycoside (liefern Zucker durch Spaltung).
         1. Chromogene:
            a) farbige,
            b) farblose.
         2. Ozogene.
         3. Retinogene.
      B. Pikride (liefern keinen Zucker durch Spaltung).
         1. Chromogene.
         2. Ozogene.

3. Retinogene.

V. Seifenstoffe (scharfe Stoffe).

A. Acroglycoside (liefern Zucker durch Spaltung).

B. Acride (liefern keinen Zucker).

VI. Weichharze.

9) Pflanzenalkaloide.

10) Thierische Basen und stickstoffhaltige thierische Säuren.

Anhang: Riechstoffe und Harze des Thierkörpers.

Erste Gruppe.

Cyan und seine Verbindungen.

Cyan.

Cyanogenium. Cyanogène. Blaustoff.

Formel = C^2N oder Cy. Aequivalent = 26. Das Molecul des freien Cyans = (C^2N, C^2N).

Entdecker. Gay-Lussac, 1814.

Vorkommen. Nach Bunsen und Playfair zu 1,34 Proc. in den Hochofengasen bei'm Schmelzen der Eisenerze mit Steinkohlen.

Cyanverbindungen des Pflanzenreichs: Amygdalin = $C^{40}H^{27}NO^{22}$, myronsaures Kali und Caffeïn. Im Thierreiche finden sich fertige Cyanverbindungen selten, so im Speichel des Menschen eine kleine Menge Schwefelcyannatrium.

Bildung. Allgemein entstehen Cyan oder Cyanverbindungen, wenn Stickgas, oder Ammoniak, oder Oxyde des Stickstoffs mit Kohle, Kohlenwasserstoffen, Oxyden des Kohlenstoffs oder Kohlenwasserstoffoxyden unter günstigen Bedingungen auf einander einwirken, besonders in der Glühhitze, bei Gegenwart von Kalium oder Kali; bei'm Zusammentreffen von Kohlenwasserstoffen mit nascirendem Stickstoff auch auf nassem Wege.

Darstellung nach Gay-Lussac. Man erhitzt das vorher im Wasserbade gutgetrocknete Cyanquecksilber in einer mit Gasentwickelungsrohr versehenen Glasröhre oder kleinen Glasretorte bis zum anfangenden Glühen und fängt das entwickelte Gas in einer passenden Glasröhre über Quecksilber auf.

Erklärung. Aus HgCy erhält man Hg + Cy.

Das Hg verdampft und verdichtet sich im kälteren Theile des Apparats; ein Theil des Cyans bleibt als braunschwarze nicht flüchtige Masse (als Paracyan $= C^6N^3$) zurück.

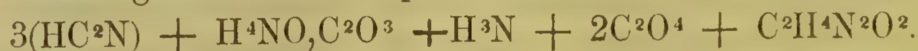
Erhitzt man feuchtes Cyanquecksilber, so zerlegt sich ein Theil des Cyans mit dem Wasser in Cyanwasserstoff und Cyansäure und letztere mit Wasser weiter in kohlensaures Ammoniak. Zur Entfernung des beigemengten HCy schüttelt man das Gas mit Quecksilberoxyd.

Eigenschaften des Cyans. Farbloses Gas von 1,8064 spec. Gewicht, von eigenthümlichem, sehr stechenden, blausäureähnlichen Geruch und sehr giftiger Wirkung. An der Luft entzündet, verbrennt es mit blaugesäumter, schön kermesinrother Flamme zu Kohlensäuregas, unter Freiwerden von Stickgas.

Durch Druck und Erkälten zu wasserheller, dünner Flüssigkeit von 0,866 spec. Gew. bei 17° C. verdichtbar, die unter — 30° C. zu einer festen durchsichtigen eisähnlichen Masse erstarrt, von strahlig-krystallischem Gefüge und gleicher Dichtigkeit mit flüssigem Cyan.

Das tropfbarflüssige Cyan mischt sich nicht mit Wasser; das gasige wird im Verhältniss von 4,5 Maas Cyangas zu 1 Maas Wasser von letzterem absorbirt.

Diese Aqua cyanata ist farblos, vom Geruch des Gases und sehr stechendem Geschmack. Sie färbt sich bei'm Aufbewahren erst gelb, dann braun, setzt braune Flocken von Azulmsäure $= C^8H^4N^4O^4$ $(= 4C^2N + 4HO)$ ab, verliert ihren stechenden Geruch, nimmt den der Blausäure an und enthält neben dieser Säure auch noch kohlensaures und oxalsaures Ammoniak, sowie Harnstoff gelöst. Aus 7 Aeq. C^2N + 14 Aeq. HO können entstehen



$$3(HC^2N) + H^4NO,C^2O^3 + H^3N + 2C^2O^4 + C^2H^4N^2O^2.$$

1 Maas Weingeist absorbirt 40 Maas Cyangas.

Durch den electrischen Funken wird das Cyangas in Kohle und Stickgas zerlegt. Leitet man ein Gemenge aus Cyangas, Sauerstoff- und Wasserstoffgas über erhitzten Platinschwamm, so

liefert es Kohlensäure und salpetrige Säure. Feuchtes Chlorgas, so wie unterchlorige Säure zersetzen das Cyan unter Bildung von CO^2 und N-gas; nebenbei entstehen Chlorcyan, Chlorstickstoff, Cyanursäure etc.

Das Cyan verhält sich gegen die Elemente wie ein dem Chlor, Schwefel und Sauerstoff analoges electronegatives Radical. Mit Kalium erhitzt, vereinigt es sich damit direct zu Cyankalium. Die meisten übrigen Metalle verbinden sich direct nicht mit demselben, aber das Cyankalium und der Cyanwasserstoff (die Blausäure) sind fähig, ihr Cyan an die Metalle abzugeben, wenn letztere als Oxyde, Chloride, Sulfüre oder in Salzform mit ihnen zusammen gebracht werden.

So entsteht z. B. Cyanquecksilber durch Auflösung von Quecksilberoxyd in Blausäure. Leitet man Cyangas über glühendes Eisen, so zerfällt es in Stickgas und Kohle, die theilweise mit dem Eisen sich verbindet.

Ueber glühendes kohlensaures Kali geleitet, treibt das Cyan die Kohlensäure aus demselben und erzeugt Cyankalium = KC^2N und cyansaures Kali = KO,C^2NO.

Die electropositiven Cyanmetalle (Cyanobasen) vereinigen sich mit den electronegativen (den Cyanosäuren) zu Cyansalzen, z. B. KCy mit HgCy zu KCy,HgCy.

Eine eigenthümliche Rolle spielen die Verbindungen des Eisens mit dem Cyan in den Ferro- und Ferridcyanverbindungen (siehe bei diesen weiter unten).

Anwendung. Das Cyan als solches ist nicht als Arzneimittel im Gebrauch, aber als Bestandtheil der officinellen Blausäure und officineller Cyanverbindungen wichtig.

Cyanwasserstoff oder Blausäure.

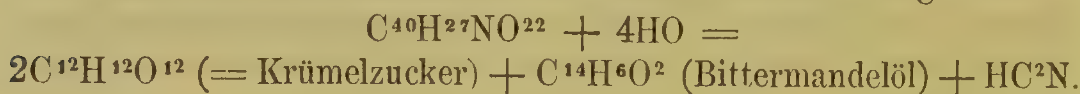
Acidum hydrocyanicum. Acide hydrocyanique. Hydrocyanic acid.

Syn.: Cyanwasserstoffsäure. Acidum borussicum. Acide prussique. Prussic acid. Hydrocyansäure. Formonitril.

Formel. HC^2N oder HCy. Aequivalent = 27.

Entdecker. Scheele, 1782. Derselbe erhielt die Blausäure im wasserhaltigen Zustande; erst Gay-Lussac stellte sie 1811 in wasserfreier, tropfbarflüssiger Gestalt dar.

Vorkommen und Bildung. Unter den gasigen Produkten der trockenen Destillation der Steinkohlen; daher an Kalk gebunden im Reinigungskalk des Leuchtgases. Neben ätherischem Oel in den über die gestossenen Kerne der bitteren Mandeln, Pfirsiche, Aprikosen, Pflaumen, Kirschen und Quitten, über die Blätter des Kirschlorbeer-, des Traubenkirsch- und Pfirsichbaums, die jungen Zweige des Pfirsichs, die Stammesrinde von Traubenkirsch- und Vogelbeerbaum und die Wurzel des letzteren abdestillirten Wässern. Der grösste Theil des ätherischen Oeles und der Blausäure entsteht erst durch Einwirkung des fermentartig wirkenden Emulsins auf das neben ihm in den genannten Pflanzentheilen vorhandene Amygdalin $C^{40}H^{27}NO^{22}$ nach der Gleichung:



$$C^{40}H^{27}NO^{22} + 4HO =$$
$$2C^{12}H^{12}O^{12} \text{ (= Krümelzucker)} + C^{14}H^{6}O^{2} \text{ (Bittermandelöl)} + HC^{2}N.$$

Blausäure entsteht bei'm Ueberleiten von Ammoniak über glühende Kohlen; bei'm Hindurchleiten von kohlensaurem Ammoniak oder von ameisensaurem Ammoniak durch starkglühende Porzellanröhren ($H^4NO,C^2HO^3 = 4HO + HC^2N$); bei Destillation der Salpetersäure mit Weingeist, ätherischen Oelen, Harzen, Cautschuc; bei Destillation des Leims und der Eiweisskörper mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure etc.

Darstellung der wasserfreien Blausäure:

1) nach Gay-Lussac, durch Behandlung des Cyanquecksilbers mit salzsaurem Gase: $HgCy + HCl = HgCl + HCy$. Der anhängende HCl wird durch CaO,CO^2 entfernt;

2) nach Vauquelin, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf Cyanquecksilber: $HgCy + HS = HgS + HCy$. Der anhängende HS wird durch PbO,CO^2 entfernt;

3) nach Gautier, durch Behandlung des Cyankaliums mit Chlorwasserstoff. $KCy + HCl = KCl + HCy$;

4) nach Robiquet und Wöhler, durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Cyankalium.



$$KCy + HO,SO^3 = KO,SO^3 + HCy.$$

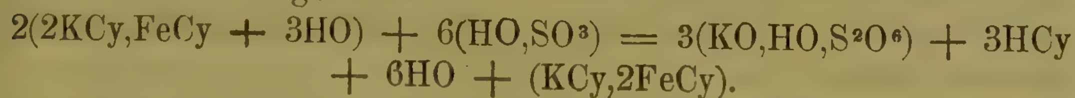
Die durch Destillation erhaltene wässerige Blausäure wird durch Chlorcalcium entwässert.

5) Millon concentrirt die wässrige Blausäure durch fractionirte Destillation, indem die ersten Fractionen immer stärkere Blausäure enthalten; zuletzt entwässert er sie ebenfalls durch Chlorcalcium.

6) Nach L. Gmelin und Trautwein destillirt man 15 Theile gelbes Blutlaugensalz mit 9 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 9 Theilen Wasser, bis in die durch Eis und Kochsalz gekühlte Vorlage 4 bis 5 Theile concentrirter Blausäure übergegangen sind. Diese bringt man in eine gut verschliessbare Flasche und fügt nach und nach unter Schütteln gepulvertes Chlorcalcium (welches durchaus frei von Aetzkalk sein muss) in kleinen Antheilen hinzu, wobei man jede Erwärmung vermeidet. Nach ruhigem Stehen hat sich der Flascheninhalt in zwei Schichten gesondert, deren untere aus Chlorcalciumlösung, deren obere aus starker gewordener Blausäure besteht. Die CaCl-lösung entfernt man mittelst eines Glashebers, den man vorher mit gesättigter CaCl-lösung füllt, am längeren Schenkel mit dem Finger zuhält und erst dann öffnet, wenn das Ende des kürzeren Schenkels des Hebers sich an der tiefsten Stelle der CaCl-lösung in der etwas geneigten Flasche befindet. So wie alle CaCl-lösung abgelaufen ist, verschliesst man den Heber wieder mit dem Finger, zieht ihn heraus, bringt auf's Neue frisches pulvrig trocknes Chlorcalcium zur Blausäure, schüttelt, entfernt die gebildete CaCl-lösung wie angegeben und fährt so fort, bis frische Mengen von pulvrigem CaCl mit der Blausäure geschüttelt, nicht mehr flüssig, sondern nur noch klebrig werden. Nun giesst man die Blausäure davon ab in eine gut erkältete Flasche, worin pulvrig trocknes Chlorcalcium sich befindet und nach einiger Zeit von hier aus in eine reine trockne Aufbewahrungsflasche.

Wegen der ungemeinen Giftigkeit und Flüchtigkeit der Blausäure ist die Darstellung der concentrirten Säure höchst gefährlich und sollte blos im Winter oder unter Anwendung kräftiger Kältemischungen mit grösster Vorsicht ausgeführt werden.

Erklärung. Die Zersetzung des gelben Blutlaugensalzes (des Eisencyanürcyankaliums) durch verdünnte Schwefelsäure geschieht nach der Gleichung:



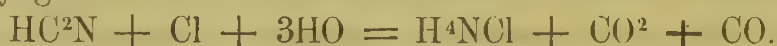
$$2(2KCy,FeCy + 3HO) + 6(HO,SO^3) = 3(KO,HO,S^2O^6) + 3HCy + 6HO + (KCy,2FeCy).$$

Es werden sonach von 6 Aeq. Cyan des Blutlaugensalzes nur 3 Aeq. in Form von Blausäure erhalten, die übrigen 3 Aeq. C^2N bleiben mit Eisen und Kalium verbunden, neben saurem schwefelsauren Kali in der Retorte zurück. Die Verbindung KCy,2FeCy führt den Namen umgekehrtes Blutlaugensalz. Ein Ueberschuss von Schwefelsäure vermag nicht mehr Blausäure auszutrei-

ben und ist nachtheilig; weniger Schwefelsäure zu nehmen ist unpractisch, da das sich bildende einfach schwefelsaure Kali krystallinisch sich ausscheiden und ein Stossen bei der Destillation bewirken würde.

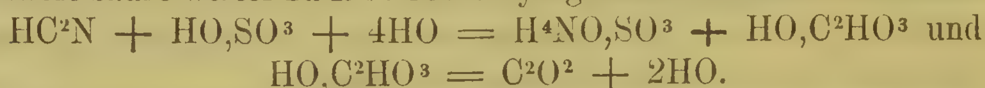
Eigenschaften der wasserfreien Blausäure. Farblose, dünne Flüssigkeit von sehr starkem bittermandelartigen Geruch und höchst giftiger Wirkung. Unter allen narkotischen Giften bewirkt sie am schnellsten den Tod, sowohl bei'm Einbringen in den Magen, als auch bei'm Einathmen. Mit Wasser verdünnt, auf ihren Geschmack geprüft, schmeckt sie anfangs frisch, dann bitter und reizend (höchste Vorsicht bei solchen Proben). Spec. Gew. der wasserfreien Säure = 0,706 bei 7° C.; Siedepunkt 26°,5 C. Bei — 15° C. gefriert sie zu fasriger Krystallmasse. Ihr Dampf lässt sich entzünden und verbrennt mit bläulich-rother bis gelber Flamme zu CO^2 und HO, unter Freiwerden von Stickgas.

Mit wasserfreiem Chlorgas liefert sie fixes Chlorcyan $C^6N^3Cl^3$ und Salzsäure; mit feuchtem Chlorgas Salmiak, Kohlensäure und Kohlenoxydgas:



$$HC^2N + Cl + 3HO = H^4NCl + CO^2 + CO.$$

Aehnlich wirkt unterchlorige Säure. Schwefelsäure und Salzsäure von mässiger Concentration zerlegen die Blausäure in Ammoniak und Ameisensäure, welche letztere durch concentrirte Schwefelsäure weiter zu Kohlenoxydgas und Wasser zersetzt wird.



$$HC^2N + HO,SO^3 + 4HO = H^4NO,SO^3 + HO,C^2HO^3 \text{ und}$$
$$HO,C^2HO^3 = C^2O^2 + 2HO.$$

Die wasserfreie Blausäure reagirt nur sehr schwach sauer. Kalte Kalilauge gibt mit derselben Cyankalium und Wasser. In der Wärme zerlegt sich das gebildete Cyankalium unter Einwirkung des überschüssigen Kalihydrats und bildet ameisensaures Kali und Ammoniak:



$$HC^2N + 2HO + KO,HO = KO,C^2HO^3 + H^3N.$$

Mit erhitztem Kalium liefert sie Cyankalium und Wasserstoffgas; mit glühendem Eisen zerlegt sie sich in Stickgas, Wasserstoffgas und Kohle.

Bei'm Aufbewahren zerfällt die concentrirte Blausäure in ameisensaures Ammoniak und braunschwarze Substanz (Azulmsäure). Kleine Mengen von Ammoniak beschleunigen, kleine Mengen von SO^3,HCl oder Ameisensäure verlangsamen diese Selbstentmischung; je verdünnter die Blausäure, um so langsamer, je concentrirter, um so rascher tritt die Zersetzung ein.

Mit Zink und verdünnter Schwefelsäure zusammengebracht, wird die Blausäure nach Mendius in Methylamin C^2H^3,H^2N umgewandelt: $HC^2N + 4H = C^2H^5N$.

Silberoxyd, Quecksilberoxyd und Kupferoxydul zerlegen sich mit der Blausäure und bilden HO, AgCy, HgCy und Kupfercyanür Cu^2Cy.

Die mit Wasser verdünnte Blausäure wird durch salpetersaures Silberoxyd weiss, käsig gefällt; der Niederschlag löst sich in Ammoniak, aber nicht in kalter verdünnter Salpetersäure. Mit Eisenvitriollösung, dann mit Kalilauge vermischt und nach einigen Minuten mit HCl angesäuert, liefert sie Berlinerblau.

Wässrige Blausäure oder medicinische Blausäure.

Die officinelle wässrige Blausäure der meisten Pharmacopöen enthält 2 Procent wasserfreie Blausäure und 98 Procent Wasser oder wässrigen Weingeist.

Pharmacop. boruss. ed. VI. lässt 280 Gran gelbes Blutlaugensalz, mit 280 Gran rectificirter Schwefelsäure, 2 Unzen Wasser und 4½ Unzen Spir. vini rectificatissimus destilliren, bis 5 Unzen Flüssigkeit übergegangen sind. Das Destillat soll 2 Proc. wasserfreie Blausäure enthalten.

Die Pharmacopöe für das K. Hannover (1861) lässt 1 Unze Kalium ferrocyanatum zerreiben und in einer kleinen Tubulatretorte mit 2 Unzen Wasser übergiessen. Der Retorte ist eine solche Lage zu geben, dass ihr Hals schräg aufwärts gerichtet ist, der Hals mittelst Korks mit einer zweischenkligen Glasröhre und diese mit einem Liebig'schen Kühlapparate zu verbinden. Man leitet das Kühlrohr in eine kleine Flasche, die 3 Unzen destillirtes Wasser enthält, so hinein, dass die Spitze desselben die Oberfläche des Wassers fast berührt. Nachdem die Fugen des Apparats, mit Ausnahme der Vorlage mit Blase oder mit Kitt luftdicht verschlossen sind, giesst man durch den Tubulus der Retorte eine Mischung von ½ Unzen Acid. sulphuric. conc. pur. und ½ Unze dest. Wasser, sucht durch vorsichtiges Bewegen der Retorte die vollständige Mischung der Säure mit dem Salze zu bewirken und erhitzt die Retorte vorsichtig bis zum Kochen des Inhaltes. Dabei kühlt man gut ab, so dass das Destillat kalt in die Vorlage gelangt und beendigt die Destillation, wenn der Inhalt der Retorte nur noch feucht ist. Das Destillat wird mit destillirtem

Wasser verdünnt, bis das Gewicht des Ganzen 6 Unzen beträgt, dann in kleinen, gutverschlossenen Gläsern, an einem kühlen, dunkeln Orte höchst vorsichtig aufbewahrt. 100 Gran dieser Blausäure, mit Wasser verdünnt und mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gefällt, müssen 10 Gran bei 100° C. getrocknetes Cyansilber liefern, welche 2 Granen wasserfreier Blausäure entsprechen.

Anstatt der Retorte kann auch eine langhalsige Kochflasche mit aufgesetzter knieförmig gebogener langer Glasröhre als Destillirapparat dienen.

Erklärung. Die Zersetzung des Kaliumeisencyanürs durch Schwefelsäure ist schon bei der concentrirten Blausäure durch eine Gleichung erläutert worden. Auf 2 Aequivalente Blutlaugensalz kommen 6 Aequivalente Schwefelsäurehydrat, also auf 10 Gew. Th. des ersteren 7 Gew. Th. des letzteren.

Die preuss. Pharm. nimmt mehr, die hannöv. weniger HO,SO^3 als die Rechnung verlangt.

Die meiste Blausäure geht wegen Flüchtigkeit schon zu Anfang der Destillation über. Der Destillirapparat muss so eingerichtet sein, dass vom Inhalt der Retorte oder Kochflasche nichts überspritzen kann. Die zu benutzende HO,SO^3 muss frei von NO^5 und NO^2 sein, da dieselben zerstörend auf die Blausäure wirken.

Eigenschaften der medicinischen Blausäure. Farblose Flüssigkeit vom Geruch des Cyanwasserstoffs (und wenn Weingeist vorgeschrieben, auch nach diesem); sie wirkt ungeachtet ihrer Verdünnung noch sehr giftig. Gegen salpetersaures Silberoxyd, sowie gegen Kalilauge und Eisenvitriol verhält sie sich, wie schon bei der concentrirten Säure angegeben wurde. Sie löst Quecksilberoxyd zu Cyanquecksilber, bei Ueberschuss des ersteren zu Quecksilberoxycyanid auf; sie fällt aus salpetersaurem Quecksilberoxydul metallisches Quecksilber; entfärbt die blaue ammoniakalische Kupferoxydlösung und verdünnte SO^3 fällt aus dieser Lösung weisses Kupfercyanür. Mit Schwefelammonium erwärmt liefert sie Rhodanammonium, welches mit HCl angesäuert, durch Eisenchlorid sich röthet.

Prüfung der Blausäure.

Die Bestimmung der Stärke derselben geschieht gewöhnlich durch Bildung von Cyansilber. Die Proportion

$$AgC^2N : HC^2N = 10 : x \text{ oder}$$
$$134 : 27 = 10 : x$$

gibt $x = \frac{270}{134} = 2$ Gran wasserfreier Blausäure in 100 Granen medic. Blausäure, entsprechend 10 Gran Cyansilber.

Nach Wackenroder nimmt man 5 Gramme officinelle Blausäure, fügt 180 Gramme Wasser, dann wässrige Lösung von salpetersaurem Silberoxyd etwas im Ueberschuss, zuletzt einige Tropfen Salpetersäure hinzu, sammelt das gefällte Cyansilber auf einem getrockneten gewogenen Papierfilter, wäscht gut mit destillirtem Wasser aus, trocknet bei 100° C. und wägt. Das Gewicht des Cyansilbers, dividirt durch 5, gibt das Gewicht der wasserfreien Blausäure an.

Nach Liebig (Ann. Chem. u. Pharm. 1851. Bd. 77. S. 102 bis 107) löst man 63 Gran geschmolzenes reines salpetersaures Silberoxyd in 5937 Gran Wasser und erhält so 6000 Gran einer titriten Silberlösung, von welcher 300 Gran einem Gran wasserfreier Blausäure entsprechen. Man tarirt das Gefäss mit der Silbersalpeterlösung; von der medicinischen Blausäure nimmt man 60 Gran, verdünnt sie mit 240 Gran Wasser, setzt einige Tropfen Kochsalzlösung und etwas Kalilauge zu, so dass sie stark alkalisch reagirt. Nun tröpfelt man unter starkem Bewegen der in einem gewöhnlichen Medicinglase befindlichen alkalischen Blausäuremischung so lange von der Silberlösung hinzu, bis eine bleibende Trübung erscheint. Man wägt die Silberlösung zurück und erfährt aus dem Gewichtsverlust die verbrauchte Menge derselben. Angenommen, es seien 360 Gran derselben verbraucht worden, so enthalten die 60 Gran der untersuchten medicinischen Blausäure 1,20 Gran Cyanwasserstoff oder 100 Gran der ersteren 2 Gran = 2 Proc. HCy.

Dieselbe Methode der Blausäurebestimmung dient zur Prüfung des Bittermandel- und Kirschlorbeerwassers. Erscheint das erstere trübe, so verdünnt man es mit der 4fachen Wassermenge und nimmt bei der Berechnung auf diese Verdünnung Rücksicht.

Liebig's Probe findet ihre Erklärung darin, dass in einer alkalischen Cyankaliumlösung erst dann durch AgO,NO^5 eine Trübung von Cyansilber entsteht, wenn die Bildung des löslichen Cyansalzes KCy,AgCy eingetreten ist und ein eben merklicher Ueberschuss von AgO,NO^5 aus diesem Cyansalze Cyan-

silber zu fällen beginnt (und die bleibende Trübung hervorruft). 1 Aeq. AgO,NO^5 entspricht sonach 2 Aeq. HCy; also

170	Gran	AgO,NO^5	= 54	Gran	HCy;	oder
63	„	„	= 20	„	„ ;	also auch
6000	„	Silberlösung	= 20	„	„ ;	oder
300	„	„	= 1	„	„ .	

Verunreinigungen. Die Blausäure kann als Verunreinigungen enthalten: HS, SO^3, HCl, PO^5, Weinsäure, Weinstein, schwefelsaures Kali, Berlinerblau, Cyanquecksilber, Bleioxyd, Kalksalze, Ammoniak, Ameisensäure, Schwefelblausäure, Humuskörper.

Die nichtflüchtigen Verunreinigungen bleiben bei'm *Verdunsten* der Blausäure in der Platin- oder Porzellanschale zurück.

Die durch Blausäure bewirkte schwache Röthung des blauen Lacmuspapiers muss an der Luft verschwinden; eine *bleibende starke Röthung* deutet auf Gehalt an SO^3, PO^5, HCl, Weinsäure.

Wässrige Blausäure (frei von Weingeist) trübt nicht die Lösung des KJ, HgCy; hält sie *stärkere Säuren*, so scheidet sie daraus *rothes* HgJ ab; enthält sie zugleich Weingeist, so bleibt das HgJ darin gelöst.

Schwefelsäure erkennt man durch BaCl; *Schwefelwasserstoff* durch HgCy, welches Schwärzung erleidet; Gehalt an HgCy umgekehrt durch HS; Bleioxyd desgleichen; *Schwefelblausäure* durch Fe^2Cl^3; Humuskörper an der Färbung.

Zur Prüfung auf *Salzsäure* vermischt man die Blausäure mit *Boraxlösung*, dampft ab, bis der Blausäuregeruch verschwunden ist, säuert mit NO^5 an und versetzt mit AgO,NO^5, welches bei Anwesenheit von HCl weisses AgCl liefert.

Ammoniakhaltige Blausäure entwickelt nach Zusatz von Kalilauge schon *in der Kälte* Ammoniakgeruch, wird schnell braun und gibt mit saurem schwefelsauren Kali vermischt bei'm Abdampfen einen ammoniakhaltigen Rückstand.

Ameisensäure erkennt man durch Digestion der damit verunreinigten Blausäure mit PbO,CO^2; sie liefert Nadeln von ameisensaurem Bleioxyd. Verdunstet man solche Blausäure bei gelinder Wärme bis auf wenig Rückstand, so reducirt derselbe aus Quecksilberoxyd metallisches Quecksilber.

Anwendung. Die Blausäure wird in der einfachen Mischung mit destillirtem Wasser medicinisch angewendet und in schwarz

angestrichenen Gläsern dispensirt. Sie bildet den wirksamen Bestandtheil der Aqua amygdalarum amararum und der Aqua laurocerasi. (Siehe diese bei den ätherischen Oelen.)

Cyankalium.

Kalium cyanatum. Cyanure de potassium. Cyanuret of potassium.

Syn.: Kaliumcyanid. Cyanetum kalicum. Blausaures Kali. Kali hydrocyanicum.

Formel. KCy oder KC^2N. Aequivalent = 65,1.

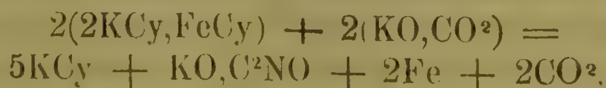
Darstellung nach Berzelius. Feingepulvertes und durch Erhitzen entwässertes gelbes Blutlaugensalz (Kaliumeisencyanür) wird in einem blanken eisernen Tiegel bei Abschluss der Luft bis zum Rothglühen erhitzt. Die erkaltete gepulverte Masse benetzt man mit Weingeist, zieht sie im Verdrängungsapparate mit Wasser aus, so lange noch farblose Flüssigkeit hervortritt, verdunstet diese bei lebhaftem Feuer rasch zur Trockne und schmilzt sie.

Nach Liebig kocht man das geglühte Salz mit 60 procent. Weingeist aus, giesst die klare Flüssigkeit heiss ab und erhält bei'm Erkalten Krystalle von Cyankalium.

Für technische Zwecke bereitet man dasselbe nach E. und F. Rodgers durch Schmelzen eines innigen Gemisches von 8 Theilen wasserfreien gepulverten Blutlaugensalzes mit 3 Theilen trockenen reinen (namentlich SO^3freien) kohlensauren Kalis im bedeckten Eisentiegel bei Dunkelrothgluth. Man beendigt die Schmelzung, wenn eine herausgenommene erkaltete Probe der Schmelze milchweiss erscheint, lässt einen Augenblick erkalten, damit das ausgeschiedene Eisen sich senke und giesst von diesem das Salz in eine warme Porzellanschale ab.

Erklärung. Bei'm Schmelzen des wasserfreien Blutlaugensalzes = 2KCy,FeCy zerlegt sich das Eisencyanür in Kohlenstoffeisen und Stickgas, während das KCy bei Abschluss der Luft unverändert geschmolzen werden kann.

Schmilzt man aber Ferrocyankalium mit kohlensaurem Kali, so entsteht neben Cyankalium auch cyansaures Kali, es entweicht CO^2-gas und das Eisen scheidet sich rein metallisch ab.



$$2(2KCy,FeCy) + 2(KO,CO^2) = 5KCy + KO,C^2NO + 2Fe + 2CO^2.$$

Das Auswaschen der Schmelze muss rasch und in der Kälte geschehen, weil sonst das Cyankalium mit dem Eisen wieder gelbes Blutlaugensalz bildet; die Lösung erscheint dann nicht mehr farblos sondern gelb.

Eigenschaften. Das Cyankalium krystallisirt in farblosen Würfeln. Das geschmolzen gewesene erscheint als weisse Salzmasse.

Für sich ohne Geruch; aus der Luft zieht es aber Feuchtigkeit und Kohlensäure an, wird dadurch theilweise zersetzt und riecht deshalb nach Blausäure. Reagirt stark alkalisch. Schmeckt stechend alkalisch, bittermandelartig und wirkt höchst giftig. Leicht löslich im Wasser, unlöslich in starkem Weingeist, löslich in heissem schwachen Weingeist.

Schmilzt in verschlossenen Gefässen unzersetzt, wird durch die schwächsten Säuren unter Blausäureentwickelung zersetzt und entwickelt mit Kalilauge gekocht Ammoniak, während ameisensaures Kali entsteht.

Bei längerem Schmelzen an der Luft oxydirt es sich zu cyansaurem Kali. Rasch geschieht die Ueberführung in KO,C^2NO bei'm Schmelzen mit Braunstein (welcher dabei zu MnO reducirt wird), mit AsO^3, SbO^3, SbO^4, SnO^2, PbO, Fe^2O^3, Fe^3O^4 und CuO, welche sämmtlich zu Metall reducirt werden.

Mit schwefelsaurem Kali geschmolzen liefert es cyansaures Kali und Schwefelkalium; mit Schwefel geschmolzen Schwefelcyankalium. Letzteres entsteht auch, wenn Cyankalium mit SbS^3 oder SnS^2 geschmolzen wird.

Die wässrige Lösung des Cyankaliums löst Cyansilber zu KCy, AgCy auf; es löst Kupfercyanür, Cyancadmium, Cyangold etc.

Prüfung. Das Cyankalium kann als Verunreinigungen enthalten: CO^2, SO^3, SiO^2, Ameisensäure, Cyansäure an Kali gebunden und KS, KCl, Cyaneisenkalium und Schwefelcyankalium. Die Prüfung ist dann die bei Blausäure angegebene. Das Aufbrausen mit Säuren rührt von Kohlensäure her, die theilweise aus zersetzter Cyansäure stammt. Ein gelbliches Salz ist durch Kaliumeisencyanür verunreinigt und gibt mit HCl angesäuert auf Zusatz von Fe^2Cl^3 Bläuung, was reines Cyankalium nicht thut.

Mischt man jedoch zur wässrigen Lösung des reinen Cyankaliums etwas Eisenvitriol und säuert nach einiger Zeit mit HCl an, so entsteht ein reichlicher Niederschlag von Berlinerblau.

Anwendung. Als Ersatzmittel der Blausäure, als Reagens, als Schmelzmittel, bei galvanoplastischen Versilberungen und Vergoldungen und in der Photographie.

Cyanzink oder Zinkcyanür.

Zincum cyanatum. Cyanure de zink. Cyanuret of zinc.

Syn.: Zincum hydrocyanicum. Blausaures Zinkoxyd.

Formel. ZnCy oder ZnC^2N. Aequivalent = 58,6.

Darstellung. Man löst reines kohlensaures Zinkoxyd in verdünnter Essigsäure, verdünnt mit gleichen Theilen Wasser und versetzt so lange mit wässriger Blausäure, als ein Niederschlag entsteht, welcher mit Wasser ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird.

Eigenschaften. Blendend weisses, wasserfreies geschmackloses Pulver, unlöslich in Wasser und Weingeist, löslich in verdünnter Salzsäure (ja schon in Essigsäure) unter Entwickelung von Blausäure. Auch in Aetzammoniak und wässrigem Kaliumcyanür löslich. Wirkt giftig.

Prüfung. Die ammoniakalische Lösung desselben darf durch phosphorsaures Natron nicht gefällt werden. Man hüte sich vor Verwechselung mit dem Zinkeisencyanür (siehe dieses).

Anwendung. Innerlich, aber mit der grössten Vorsicht, wegen seiner Giftigkeit.

Cyanquecksilber oder Quecksilbercyanid.

Hydrargyrum cyanatum. Cyanure de mercure. Cyanuret of mercury.

Syn.: Cyanetum hydrargyricum. Blausaures Quecksilberoxyd. Hydrargyrum borussicum.

Formel. HgCy oder HgC^2N. Aequivalent = 126.

Entdecker. Scheele 1782.

Darstellung. In verdünnter Blausäure löst man unter Umschütteln so lange fein präparirtes Quecksilberoxyd, bis der Geruch der Mischung nach Blausäure beinahe verschwunden ist, dampft ab und lässt erkalten, wo das Cyanquecksilber krystallisirt.

Erklärung. Die Bildung des Quecksilbercyanids geschieht nach der Gleichung:



$$HgO + HCy = HgCy + HO.$$

Ein geringer, durch den Geruch noch merklicher Ueberschuss von HCy verhütet die Bildung basischen Salzes.

Eigenschaften. Das Cyanquecksilber krystallisirt in farblosen 4- bis 6seitigen Säulen. Höchst giftig. An der Luft unveränderlich. Schmeckt widerlich metallisch. Löslich in 8 Theilen Wasser; auch im Weingeist. Zerfällt bei'm Glühen in Quecksilber und Cyangas unter Rücklassung von etwas kohligemParacyan, das an der Luft geglüht völlig verbrennt. Verbindet sich mit KCl, mit Chlor-Brom- und Jodmetallen, Oxyden etc.

Erkennung und Prüfung. Aus seiner wässrigen Lösung fällt SnCl metall. Hg; HS fällt schwarzes HgS; HCl entwickelt HCy; keine Fällung bewirken KO, H^3N, KJ und AgO, NO^5.

Anwendung. Als Arzneimittel, doch wegen ungemeiner Giftigkeit mit grösster Vorsicht.

Cyaneisenkalium.

Kalium ferrocyanatum. Cyanure de potassium et de fer. Ferrocyanuret of potassium.

Syn.: Kaliumeisencyanür. Gelbes Blutlaugensalz. Kali borussicum. Kali zooticum. Phlogistisirtes Alkali. Eisenblausaures Kali. Einfach-Cyaneisenkalium. Eisencyanür-Cyankalium. Ferrocyankalium. Ferro-Kalium cyanatum.

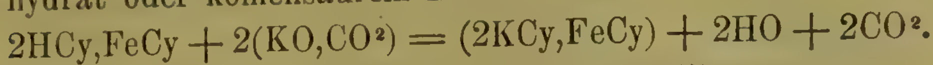
Formel des krystallisirten Salzes = 2KCy, FeCy + 3HO, des bei 100° C. getrockneten Salzes = 2KCy, FeCy = K^2FeCy^3, die letztere Formel dann, wenn man ausdrücken will, dass das hypothetische Radical Ferrocyan $FeCy^3$ (auch wohl durch das Symbol Cfy bezeichnet) mit 2 Aeq. Kalium verbunden sei.

Aequivalent des krystallisirten Salzes = 211,2 und des wasserfreien Salzes = 184,2.

Entdecker. Macquer 1752, Sage 1772 und Bergmann 1775.

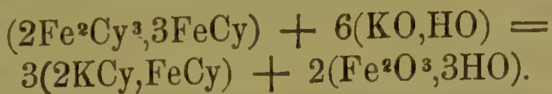
Bildung. Unter den mannigfachen Bildungsweisen dieses Salzes sind die folgenden besonders hervorzuheben:

1) Bei'm Zusammentreffen von *Eisenblausäure* mit Kalihydrat oder kohlensaurem Kali.



$2HCy,FeCy + 2(KO,CO^2) = (2KCy,FeCy) + 2HO + 2CO^2.$

2) Bei'm Kochen von *Berlinerblau* mit Kalilauge.



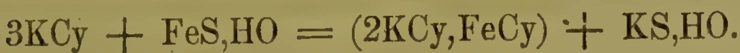
$(2Fe^2Cy^3,3FeCy) + 6(KO,HO) =$
$3(2KCy,FeCy) + 2(Fe^2O^3,3HO).$

3) Bei'm Erhitzen der Cyankaliumlösung mit metallischem Eisen bei abgehaltener Luft; hier entweicht Wasserstoffgas, während sich das Eisen in der *alkalischen* Flüssigkeit löst.



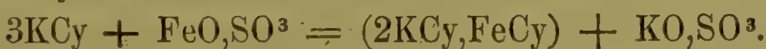
$3KCy + Fe + 2HO = (2KCy,FeCy) + KO,HO + H.$

4) Bei'm Erwärmen von Cyankalium, Kalilauge und hydratischem Schwefeleisen.



$3KCy + FeS,HO = (2KCy,FeCy) + KS,HO.$

5) Bei'm Vermischen einer Cyankaliumlösung mit einem Eisenoxydulsalze, z. B. mit Eisenvitriol. Der anfangs entstehende *rothgelbe* Niederschlag löst sich bei'm Erwärmen in der überschüssigen Cyankaliumflüssigkeit zu Kaliumeisencyanür auf.



$3KCy + FeO,SO^3 = (2KCy,FeCy) + KO,SO^3.$

Darstellung im Grossen. Man erhitzt mittelst Flammenfeuer in gusseisernen birnförmigen Kolben oder Schalen *Pottasche* über ihren Schmelzpunkt und trägt unter fleissigem Umrühren in die Schmelze kleinere, dann grössere Portionen stickstoffreicher Kohle und Eisenfeile oder Hammerschlag ein. Auf 75 Gew. Th. Pottasche nimmt man 65 Gew. Th. Kohle von Blut, Horn, Klauen, Hautabfällen oder abgetragenem Leder und 2 bis 6 Gew. Th. Eisenhammerschlag.

Anstatt der thierischen Kohle dienen auch die genannten thierischen Abfälle selbst, von denen man dann dem Gewichte nach ebensoviel als Pottasche anwendet.

Bei Einwirkung der schmelzenden Pottasche auf diese stickstoffreichen Substanzen erfolgt starkes Aufblähen in Folge entweichender kohlensaurer und brennbarer Gase. Man glüht, bis die Masse in ruhigen dicklichen Fluss gekommen ist und weisse Nebel entwickelt. Die herausgeschöpfte Masse (*Schmelze*) lässt man erkalten, löst sie in mässig erwärmtem Wasser, lässt absetzen, zieht die Lauge ab und behandelt das Ungelöste noch 2mal mit

Wasser, das letzte mal mit siedendem. Die ungelösten kohligen Theile, die Blutlaugenkohle, dienen zur Entfärbung und als Düngemittel.

Die vereinigten Auszüge werden bei höchstens 95° C. bis zu 1,27 spec. Gew. abgedampft und krystallisiren gelassen. Die Mutterlauge wird nun bis zum spec. Gew. von 1,49 eingedampft und unter Umrühren erkalten gelassen, wo sich abermals Krystalle von Blutlaugensalz ausscheiden; die nun bleibende Mutterlauge dient eingetrocknet bei neuen Schmelzungen anstatt der Pottasche. (L. Gmelin.)

Erklärung. Die Ausbeute aus verkohlten Thiersubstanzen beträgt bei 75 Gew. Th. Pottasche und 65 Gew. Th. Stickstoffkohle 18 bis 22 Theile Blutlaugensalz (Gmelin); aus unverkohlten Thiersubstanzen bei Blut nur 8 Procent, bei Horn 9 bis 10 Procent Blutlaugensalz (Höfelmeyer und Brückner), nach Fleck im Mittel von 459 Schmelzen 11 Procent; nach Brunquell im Mittel 10 Procent.

Der Mittelgehalt thierischer Rohstoffe an Stickstoff nach Fleck 12 Proc. N, des getrockneten Bluts 15 bis 16 Proc. N (Nöllner), frischen Horns 14,4 Proc., wollener Lumpen 16 Proc., lufttrockenes Muskelfleisches 13,4 Proc., Leders 9,3 Proc. Stickstoff (Boussingault). Bei'm Verkohlen im Grossen geben 100 Theile solcher thierischen Rohstoffe 33,3 Proc. Stickstoffkohle.

Die Blutlaugenschmelzen enthalten, wie schon Liebig dargethan, hauptsächlich Cyankalium und nicht wie Runge meinte, Blutlaugensalz; dieses bildet sich erst bei der Digestion der Schmelzelösung mit dem Eisen oder Hammerschlag oder Schwefeleisen (R. Brunquell).

Das käufliche Blutlaugensalz ist noch unrein, namentlich enthält es noch kohlensaures und schwefelsaures Kali. Zur Reinigung löst man es in möglichst wenigem heissen Wasser, lässt erkalten, wo dann das schwefelsaure Kali vorzugsweise krystallisirt, gemengt mit einem Theile Blutlaugensalz. Aus der Mutterlauge fällt man durch Weingeist das Blutlaugensalz und krystallisirt es aus Wasser um.

Eigenschaften. Das Kaliumeisencyanür 2KCy,FeCy + 3HO bildet sehr ansehnliche citronengelbe durchscheinende Krystalle des

4gliedrigen Systems (kurze quadratische Säulen oder Tafeln, die an den Ecken und Endkanten abgestumpft sind).

Sie sind weich, etwas biegsam, luftbeständig, von 1,835 spec. Gew. Sie beginnen schon bei 60° C. zu verwittern, werden aber erst bei 100° C. völlig wasserfrei, sobald man durch Umrühren das Entweichen des Wassers befördert. Der Wasserverlust beträgt 12,82 Procent = 3HO. Das wasserfreie Salz erscheint als ein weisses Pulver. Es ist geruchlos; sein Geschmack ist süsslich, salzig und bitter. Das Blutlaugensalz zeigt nicht die heftige Wirkung des Cyankaliums und der Blausäure.

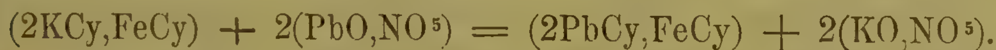
Es löst sich in 4 Theilen kalten und in 2 Theilen siedenden Wassers.

In Weingeist ist es unlöslich und wird durch denselben aus seinen wässrigen Lösungen in gelbweissen, perlglänzenden Schüppchen gefällt.

Die frischbereitete wässrige Lösung ist blassgelb, die länger aufbewahrte färbt sich intensiver gelb und wird dann durch reine Salzsäure bläulich gefärbt.

In der Glühhitze wird das Salz zersetzt und liefert bei Abschluss der Luft Cyankalium, Kohlenstoff-Eisen und Stickgas; bei Zutritt der Luft geglüht, oxydirt sich das KCy zu cyansaurem Kali.

Die wässrige Lösung des gelben Blutlaugensalzes reagirt neutral gegen Pflanzenfarben; sie fällt die meisten Salze der Erdalkalien, Erden und Schwermetalloxyde, indem sich das Kalium desselben durch den Sauerstoff dieser Basen zu Kali oxydirt und mit der Säure der genannten Salze verbunden in Lösung bleibt, während der Niederschlag eine Verbindung aus Eisencyanür-Cyanmetall ist, in welche für 2 Aequivalente Kalium 2 Aequivalente des anderen Metalls eingetreten sind. Z. B.



$$(2KCy,FeCy) + 2(PbO,NO^5) = (2PbCy,FeCy) + 2(KO,NO^5).$$

Häufig jedoch reisst die neugebildete Cyanverbindung nicht unbedeutende Mengen von Blutlaugensalz unlöslich mit sich nieder, besonders dann, wenn man anstatt 2 Aequivalente bloss 1 Aequivalent des anderen Salzes auf 1 Aequivalent Blutlaugensalz anwendete. In diesem Falle enthält der Niederschlag gewöhnlich 1 Aeq. Blutlaugensalz auf 1 Aequivalent des neugebildeten Cyanmetalls (Mosander). So kommt es, dass das sogenannte Zincum ferrocyanatum reich an Kalium ist und auch das Berlinerblau nicht reines, sondern kaliumhaltiges Eisencyanürcyanid. Selbst bei

grossem Ueberschuss der Schwermetalloxydsalze über das Blutlaugensalz enthält der Niederschlag meistens noch kleine Mengen Ferrocyankalium beigemengt, die durch längere Digestion mit der überstehenden Flüssigkeit nur schwierig zu entfernen sind.

Wegen auffallender Färbung der durch Blutlaugensalz bewirkten Niederschläge dient dasselbe als Reagens auf viele Metallsalze, z. B.

Eisenoxydsalze werden blau gefällt, als Berlinerblau = $2Fe^2Cy^3, 3FeCy$.

Kupferoxydsalze dunkelpurpurroth = $2CuCy, FeCy$.

Uranoxydsalze dunkelroth, als Cyanuran-Cyaneisen.

Erkennung und Prüfung. Das Kaliumeisencyanür erkennt man an seinem Verhalten gegen Eisenoxyd- und Kupferoxydsalze. Es entwickelt erst bei'm Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure Blausäure (während Cyankalium schon in der Kälte damit HCy gibt). Die verdünnte wässrige Lösung darf nach Zusatz von HCl und BaCl sich nicht trüben (keine SO^3 enthalten) und sich auch nicht bläuen.

Anwendung. Als Reagens und zur Darstellung anderer Cyanverbindungen. Man hüte sich, dasselbe mit dem höchst giftigen Cyankalium zu verwechseln.

Eisenblausäure.

Syn.: Eisencyanürcyanwasserstoff, Ferrocyanwasserstoffsäure.

Formel = $2HCy,FeCy = H^2FeCy^3 = H^2Cfy$. Aeq. = 108.

Darstellung. Man befreit eine frische concentrirte wässrige Lösung von Kaliumeisencyanür durch Kochen von aller absorbirten atmosphärischen Luft, lässt im verschlossenen Gefäss erkalten, schüttelt mit überschüssiger, durch Kochen von Luft befreiter eisenfreier Salzsäure, dann mit Aether, lässt so lange stehen, bis die hierdurch abgeschiedene Eisenblausäure sich rahmartig erhoben hat, trennt sie von der Flüssigkeit durch Stechheber und Filter, wäscht sie mit Aetherweingeist, löst die Säure in Weingeist, dem etwas Schwefelsäure zugemischt ist, fällt mit Aether, wäscht den Niederschlag mit Aetherweingeist, presst aus und trocknet im leeren Raume.

Eigenschaften. Schneeweisse perlglänzende weiche Krystallblättchen, leicht löslich in luftfreiem Wasser zu wasserheller Flüssigkeit; die concentrirte Lösung ist syrupdick. Ohne Geruch. Erst bei'm Kochen entwickelt die in Wasser gelöste Eisenblausäure Cyanwasserstoffgas und setzt weisses Cyaneisen ab. An der Luft geht die Eisenblausäure in Berlinerblau über. Die Eisenblausäure zerlegt die kohlensauren, essigsauren, weinsauren, oxalsauren, ja die salzsauren Salze. Aus Eisenchloridlösung fällt sie Berlinerblau. Mit Kali bildet sie wieder Kaliumeisencyanür (eisenblausaures Kali).

Eisencyanürcyanid.

Ferrum cyanatum. Ferrocyanure de fer. Ferrocyanuret of iron.

Syn.: Berlinerblau. Coeruleum berolinense. Ferrum borussicum. Ferrum zooticum. Ferrum hydrocyanicum. Cyaneisen. Ferrocyanürcyanid.

Formel = $2Fe^2Cy^3, 3FeCy = Fe^7Cy^9 = 2Fe^2, 3FeCy^3 = 2Fe^3, 3Cfy$. Aequivalent = 430.

Entdecker. Diesbach und Dippel 1704.

Darstellung. Man löst einen Gewichtstheil Kaliumeisencyanür in 8 Gew. Th. Wasser und giesst nach und nach unter Umrühren soviel Eisenchloridlösung von 1,290 spec. Gew. hinzu, als zur Ausfällung der Flüssigkeit erforderlich ist. Der Niederschlag wird vollständig ausgewaschen und getrocknet.

Erklärung. Die Zersetzung findet wie folgt statt:



$$2Fe^2Cl^3 + 3(2KCy,FeCy) = 6KCl + (2Fe^2Cy^3,3FeCy).$$

Eigenschaften. Leichte und leicht zu pulvernde Masse von tiefblauer Farbe, unlöslich in Wasser, Weingeist und verdünnten Säuren. Das lufttrockene Präparat enthält 15 bis 18 Aeq. HO chemisch gebunden. Bei'm Erhitzen in der Glasröhre entwickelt das Berlinerblau reichlich Ammoniak, welches durch Zerstörung des Cyans sich bildet. Bei'm Glühen an der Luft hinterlässt es Eisenoxyd. Mit Kalilauge erhitzt gibt es Kaliumeisencyanür in Lösung unter Bildung von braunem Eisenoxydhydrat.

Prüfung. Das käufliche Berlinerblau ist zum Arzneigebrauch untauglich, da es gewöhnlich Thonerde enthält, welche daraus durch HCl gelöst und durch H^3N als weisser gallertartiger Niederschlag gefällt wird. Schlecht ausgewaschenes Berlinerblau hinterlässt beim Glühen ein Eisenoxyd, welches Kalisalze an das Wasser abgibt.

Anwendung. Innerlich, in Pulverform. Als Malerfarbe.

Erkennung. Sie ergibt sich aus dem bei den Eigenschaften des Berlinerblaus Angegebenen.

Cyaneisenzinkkalium.

Zincum kalio-ferro-cyanatum. Ferro-Cyanure de Zinc et de potassium. Ferrocyanuret of zink and potassium.

Syn.: Kaliumzinkeisencyanür. Fälschlich Zinkeisencyanür, Zincum ferro-cyanatum genannt.

Formel. (2KCy,FeCy) + 3(2ZnCy,FeCy) + 12HO. Aequivalent = 805,8.

Darstellung nach der Pharm. d. K. Hannover (1861): Man löst 1 Unze reines schwefelsaures Zinkoxyd in 24 Unzen destillirtem Wasser, setzt eine Auflösung von 1 Unze Kaliumeisencyanür in 24 Unzen destillirtem Wasser hinzu, lässt die Mischung an einem mässig warmen Orte stehen, bis der Niederschlag sich abgesetzt hat und die überstehende Flüssigkeit nur noch opalisirend erscheint. Man decantirt die Flüssigkeit, filtrirt und bringt den breiartigen Niederschlag auf's Filter; die zuerst trübe durchlaufende Flüssigkeit giesst man zurück, bis dieselbe klar abläuft, wäscht aus, bis eine Lösung von Chlorbaryum nur noch schwach getrübt wird und trocknet bei gelinder Wärme.

Erklärung. Man darf den Niederschlag nicht zu früh aufs Filter bringen, weil er sonst mit der Flüssigkeit durchs Filter geht. Bei Anwendung von 5 Theilen Zinkvitriol auf 4 Theile Kaliumeisencyanür erhält man einen Niederschlag, der sich leicht abfiltriren und leicht auswaschen lässt.

Eigenschaften. Weisses geschmackloses Pulver, unlöslich in Wasser und Weingeist, löslich in Kalilauge; in erwärmter Salzsäure unter Blausäureentwickelung löslich.

Prüfung. In der Porzellanschale geglüht gibt es einen alkalischen Rückstand von Zinkoxyd, Eisenoxyd und Cyankalium. Eine bläuliche Färbung deutet auf Gehalt an Eisencyanürcyanid, eine röthliche auf Gehalt an Kupfer.

Anwendung. Als innerliches Mittel; man hüte sich vor der Verwechselung desselben mit dem sehr giftigen Cyanzink.

Erkennung. Wie bei den Eigenschaften und der Prüfung angegeben.

Kaliumeisencyanid.

Syn.: Ferridcyankalium, rothes Blutlaugensalz.

Formel = $3KCy,Fe^2Cy^3 = K^3Fe^2Cy^6$. Aeq. = 329,3.

Entdecker. Leopold Gmelin 1822.

Darstellung. Durch eine Lösung von Kaliumeisencyanür leitet man Chlorgas, bis eine Probe der Flüssigkeit durch Eisenchlorid nicht mehr gebläut wird. Dann dampft man zur Krystallisation ab und reinigt die Krystalle von anhängendem KCl durch Umkrystallisiren.



$$2(2KCy,FeCy) + Cl = KCl + (3KCy,Fe^2Cy^3).$$

Eigenschaften. Wasserfreie rubinrothe gerade rhombische Säulen, leicht löslich in Wasser zu intensiv gelber Flüssigkeit.

Anwendung. Als Reagens auf Eisenoxydulsalze, mit denen es einen blauen Niederschlag von Gmelinsblau (fälschlich Turnbullsblau genannt) = $3FeCy,Fe^2Cy^3 = Fe^5Cy^6$ gibt.

Ferridcyanwasserstoffsäure = $3HCy, Fe^2Cy^3 = 3H,Fe^2Cy^6$ bildet bräunliche Nadeln. Sie erzeugt mit Kali wieder Ferridcyankalium, aus welchem sie leicht isolirt werden kann. Ihre Lösung fällt ebenfalls die FeO-salze blau.

Nitroprussidnatrium oder Nitroferridcyannatrium.

Formel = $2NaCy,NO^2,Fe^2Cy^3 + 4HO$. Aequivalent = 298.

Entdecker. Playfair 1850.

Darstellung. 1000 Gewichtstheile Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. werden mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt, auf 400 Theile gepulvertes Blutlaugensalz gegossen und das Gemisch in einer geräumigen Porzellanschale erhitzt, bis eine Probe der Flüssigkeit mit Eisenvitriol nicht mehr einen blauen, sondern einen dunkelgrauen Niederschlag gibt. Man lässt erkalten, entfernt die ausgeschiedenen Salpeterkrystalle, sättigt die Mutterlauge mit kohlensaurem Natron, filtrirt die Flüssigkeit vom Niederschlage ab und dunstet sie zum Krystallisiren ein. Die Krystalle werden durch Auslesen und Umkrystallisiren von dem noch anhängendem Salpeter getrennt (Playfair). Bei'm Eintrocknen der Lauge explodirt das rückständige Salz, darum Vorsicht! Zur Trennung von Salpeter mischt man nach Schafarik die bis zur Krystallhaut verdampfte Lösung mit dem 3fachen Volumen 80proc. Weingeist, trennt die

Salpeterkrystalle durch einen Filter und verdunstet die filtrirte weingeistige Lösung des Nitroprussidnatriums zur Krystallisation.

Erklärung. Bei Einwirkung von Salpetersäure auf Kaliumeisencyanür wird zuerst Ferridcyanwasserstoffsäure und salpetersaures Kali gebildet; ein Theil des Blutlaugensalzes wird durch Oxydation zerstört und als Zersetzungsproducte entstehen Eisenoxyd, Kohlensäure, Blausäure, Cyangas etc. Das aus der Salpetersäure durch Reduction entstandene Stickoxyd vereinigt sich mit Eisencyanidcyanwasserstoff zur Nitroferridcyanwasserstoffsäure $= 2HCy,NO^2,Fe^2Cy^3$, die dann mit NaO,CO^2 gesättigt, das Nitroferridcyannatrium bildet.

Eigenschaften. Das Salz erscheint in dunkelrothen rhombischen Krystallen, die sich im Wasser leicht zu dunkelrother Flüssigkeit lösen. Schwefelalkalimetalle geben mit diesen Lösungen prächtig purpurrothe Gemische, die bei'm Stehen sich bläuen; deshalb ist das Nitroprussidnatrium ein empfindliches Reagens auf lösliche Schwefelalkalimetalle.

Anwendung. Dient nur als Reagens, wie angegeben. Die Nitroferridcyanwasserstoffsäure bildet rothe zerfliessliche Krystalle.

Verbindungen des Cyans mit Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod und Schwefel.

Mit Sauerstoff vereinigt sich das Cyan auf indirectem Wege zu Cyansäure, deren Hydrat die Formel HO,C^2NO besitzt.

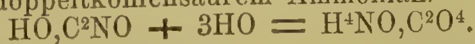
Cyansaures Kali $= KO,C^2NO$ entsteht bei'm Schmelzen von 1 Th. Cyankalium mit 3 Th. Bleioxyd; bei'm Erhitzen des Kaliumeisencyanürs mit Braunstein u. s. w.



$$KCy + 2PbO = KO,C^2NO + 2Pb.$$

Cyansaures Ammoniumoxyd $= H^4NO,C^2NO$ verwandelt sich durch Umsetzung in Harnstoff $= C^2H^4N^2O^2 =$ Kohlenoxyddiamid C^2O^2,H^4N^2.

Das Cyansäurehydrat bildet eine farblose dünne Flüssigkeit, von grosser Flüchtigkeit und einem der schwefligen Säure und der concentrirtesten Essigsäure ähnlichen Geruch. Mit Wasser zusammengebracht, zerfällt die Cyansäure rasch zu doppeltkohlensaurem Ammoniak.



$$HO,C^2NO + 3HO = H^4NO,C^2O^4.$$

Für sich aufbewahrt, verwandelt sich das Cyansäurehydrat bald in unlösliche Cyanursäure (Cyamelid) $= C^6H^3N^3O^6$, eine weisse, feste, geruchlose Masse, unlöslich im Wasser, die mit Kalilauge gekocht, cyanursaures Kali, Ammoniak und Kohlensäure gibt.

Die Cyanürsäure, als Hydrat $= 3HO,C^6N^3O^3 + 4HO$ (Liebig) $= 3HO,C^6HN^3O^4 + 3HO$ (Wöhler) entsteht auch bei'm Erhitzen von cyansauren Salzen mit Essigsäure, bei der trocknen Destillation des Harnstoffs und der Harnsäure (daher auch brenzliche Harnsäure genannt). Sie krystallisirt in rhombischen Prismen oder Octaëdern, löst sich in 24 Th. siedenden Wassers,

schwer im kalten Wasser; ist ohne Geruch, von schwachem Geschmack, röthet Lacmus. Bei'm Erhitzen zerlegt sie sich und verwandelt sich in dampfförmiges Cyansäurehydrat. Mit starken Säuren gekocht, liefert sie Kohlensäure und Ammoniak.

Die Knallsäure in den Howard'schen Knallverbindungen (im Knallquecksilber und Knallsilber) ist nicht, wie früher Liebig und Gay-Lussac glaubten, eine zweibasische Cyansäure $2HO,C^4N^2O^2$, die zwischen der einbasischen Cyansäure und der dreibasischen Cyanürsäure ihren Platz einnehme, sondern nach Kekulé nur ein Derivat des Sumpfgas C^2H^4, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch NO^4 und ein zweites Aeq. H durch Cyan ersetzt ist, also

$$C^2H^2(NO^4)\ (C^2N) = C^4H^2N^2O^4.$$

Im Knallsilber sind 2H durch 2Ag ersetzt, seine Formel $= C^2(Ag^2, NO^4, C^2N)$. Im Knallquecksilber treten für 2H 2 Aeq. Quecksilber ein, seine Formel $= C^2Hg^2NO^4C^2N + HO$.

Das Knallquecksilber entsteht bei Einwirkung einer Lösung des Quecksilbers in Salpetersäure auf Alkohol. So erklärt sich der Gehalt von Untersalpetersäure im Knallquecksilber, und aus diesem Gehalte seine fulminirenden Eigenschaften. Unter den Chemikern, die die Natur der Knallsäure aufklärten, ist auch noch L. Schischkoff zu nennen, der die Knallsäure als Nitroacetonitril $= C^4H^2(NO^4)N$ definirte.

Chlorcyan. Bei Einwirkung des Chlorgases auf feuchtes Cyanquecksilber im Dunkeln und bei niedriger Temperatur entsteht flüchtiges Chlorcyan C^2NCl nach der Gleichung



$$HgCy + 2Cl = HgCl + CyCl.$$

Das Chlorcyan ist bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Luftdruck ein farbloses Gas, von unerträglichem, zu Thränen reizenden Geruch, giftig, bei'm Abkühlen unter — 12° C. zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtbar, die bei —18° C. zu nadelförmigen Krystallen erstarrt. Leicht löslich in Wasser zu neutraler Flüssigkeit. Fällt nicht die Silberlösung. Das flüchtige Chlorcyan verwandelt sich von freien Stücken in fixes Chlorcyan $C^6N^3Cl^3$, glänzend weisse Nadeln und Blättchen, die bei 140° C. zu wasserheller Flüssigkeit schmelzen und bei 190° C. sieden, bei'm Erwärmen stechend nach Chlor und maüseurinartig riechen. Sehr wenig löslich im Wasser. Sehr giftig.

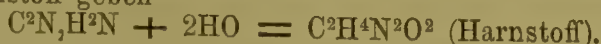
Mit Kalilauge erhitzt, liefert dasselbe cyanursaures Kali und Chlorkalium. $C^6N^3Cl^3 + 6KO = 3KO,C^6N^3O^3 + 3KCl$.

Mit Kalium gemengt, gibt es unter Feuererscheinung Chlorkalium und Cyankalium.



$$6K + C^6N^3Cl^3 = 3KCy + 3KCl.$$

Mit Ammoniak in Berührung, bildet das flüchtige Chlorcyan (C^2NCl) Cyanamid $H^2CyN = C^2N,H^2N$, weisse Krystalle, die mit Säuren krystallinische Verbindungen liefern, mit Salpetersäure behandelt, aber salpetersauren Harnstoff geben



$$C^2N,H^2N + 2HO = C^2H^4N^2O^2 \text{ (Harnstoff)}.$$

Durch Umsetzung entsteht aus dem Cyanamid das basische Melamin oder Cyanuramid $= C^6N^3,H^6N^3 = C^6H^6N^6$. Farblose octaëdrische Krystalle, leicht in kochendem Wasser löslich, schwer im kalten Wasser, nicht im Weingeist, von schwach bitterem Geschmack. Bildet mit Säuren Salze. Bei längerem Kochen mit Salpetersäure geht es in Cyanursäure über. Das Melamin kann auch durch Einwirkung von Ammoniak auf festes Chlorcyan erhalten werden:

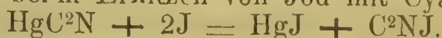


$$C^6N^3Cl^3 + 3H^3N = C^6H^6N^6 + 3HCl.$$

Bromcyan $= C^2NBr$. Entsteht bei Einwirkung von Brom auf Cyanquecksilber. Es sublimirt in langen zarten Nadeln, verdunstet schon bei 15° C.

riecht stechend, zu Thränen reizend, schmeckt äusserst beissend und wirkt giftig. Es löst sich im Wasser.

Jodcyan = C^2NJ. Findet sich zuweilen als Verunreinigung des käuflichen Jods. Entsteht bei'm Erhitzen von Jod mit Cyanquecksilber.



$$HgC^2N + 2J = HgJ + C^2NJ.$$

Man setzt auf einen flachen Porzellantiegel, der das Gemenge aus 1 Th. Cyanquecksilber und 2 Th. Jod enthält, ein weitmündiges Zuckerglas und erwärmt; das Jodcyan sammelt sich in dem letzteren. Man vertauscht das Glas mit einem anderen ähnlichen, so oft es mit dem sublimirenden Jodcyan angefüllt ist. Nach Linnemann gibt man zu trockenem, feinzerriebenen Cyanquecksilber die doppelte Gewichtsmenge Jod, das man in Aether gelöst hat. Unter starker Erhitzung ist die Umsetzung fast sogleich beendigt. Man verdampft die ätherische Jodcyanlösung und reinigt das hinterbleibende Jodcyan von etwa anhängendem HgJ durch abermaliges Lösen und Verdampfen.

Eigenschaften. Feder- und sternförmig vereinte weisse, zarte Nadeln von hohem spec. Gew. (sie sinken in concentrirter Schwefelsäure unter). Riecht höchst durchdringend und stechend, zugleich nach Jod und Cyan, reizt die Augen zu Thränen, schmeckt äusserst beissend. Verdampft schon bei gelinder Wärme, siedet jedoch erst jenseits 100° C. Seine wässrige Lösung reagirt neutral und bläut nicht den Stärkekleister. Wirkt sehr giftig. Löst sich im Wasser, noch leichter im Weingeist und Aether. Die Lösung fällt nicht die Silberlösung. Durch eine glühende Röhre geleitet, entwickelt es violette Dämpfe von Jod. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt das Jodcyan langsam unter Abscheidung von Jod.

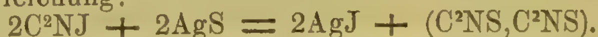
In Kalilauge löst sich das Jodcyan zu Cyankalium, Jodkalium und jodsaurem Kali.



$$3(C^2NJ) + 6KO = 3KCy + 2KJ + KO,JO^5.$$

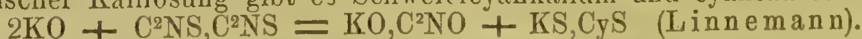
Mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, bläut die Mischung Stärkekleister und liefert mit Eisenvitriollösung, dann mit überschüssiger Kalilauge gemengt, bei'm Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure Berlinerblau.

Schwefelcyan. Aus dem sogenannten Rhodankalium (die Bereitung desselben siehe auf der folgenden Seite) oder Schwefelcyankalium = KC^2NS^2 lässt sich die Rhodanwasserstoffsäure oder Schwefelcyanwasserstoffsäure = H,C^2NS^2 oder HS,C^2NS abscheiden, aber nicht das zweifach Schwefelcyan C^2NS^2. Der gelbe Körper, welcher bei Einwirkung von Salpetersäure auf Schwefelcyankalium sich abscheidet und früher für Schwefelcyan gehalten wurde, führt jetzt den Namen Pseudoschwefelcyan und ist von wechselnder Zusammensetzung. Gerhardt theilt ihm die Formel $C^6N^3S^6H$ zu. Das Schwefelcyan C^2NS,C^2NS entsteht nach Lassaigne bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf Cyanquecksilber und nach Linnemann (Ann. Ch. u. Pharm. Bd. 120, p. 36, October 1861) durch Einwirkung von Jodcyan auf Schwefelsilber nach der Gleichung:



$$2C^2NJ + 2AgS = 2AgJ + (C^2NS,C^2NS).$$

Es bildet wasserklare rhombische Tafeln von starkem, dem Jodcyan ähnlichen Geruch, bei 60° C. schmelzend, aber schon zwischen 30—40° C. sublimirbar, schwerer als C^2S^4, löslich im Wasser, Alkohol und Aether. Mit alkoholischer Kalilösung gibt es Schwefelcyankalium und cyansaures Kali:



$$2KO + C^2NS,C^2NS = KO,C^2NO + KS,CyS \quad \text{(Linnemann).}$$

Die Ueberchwefelblausäure oder Xanthanwasserstoffsäure = C^2NHS^3;
der Flaveanwasserstoff = C^2NHS und
der Rubeanwasserstoff = $C^2NH^2S^2$
sind Verbindungen des Cyans mit Schwefel und Wasserstoff von saurer Natur und wie die Namen angeben, gelb oder roth gefärbt. Sie haben keine Anwendung in der Pharmacie gefunden.

Schwefelcyankalium oder **Rhodankalium.**

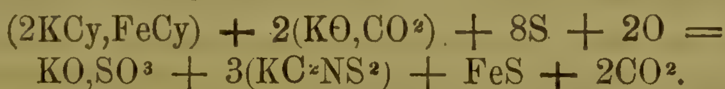
Formel. KC^2NS^2 oder KS,C^2NS. Aequivalent = 97.

Entdecker. Die Schwefelblausäure wurde schon von Buchholz 1799 und von Rink 1804 bemerkt, von Porret 1808 bestimmter erkannt.

Vorkommen. Im Speichel des Menschen und mancher Thiere.

Darstellung. Man erhitzt 184 Gewichtstheile entwässertes gelbes Blutlaugensalz, 138 Gewichtstheile kohlensaures Kali und 128 Gewichtstheile Schwefel im Porzellantiegel, bis die Masse ruhig fliesst, glüht die Mischung im offenen Tiegel noch einige Zeit gelinde (um das gebildete unterschwefligsaure Kali in schwefelsaures Kali zu verwandeln), lässt erkalten und kocht die Masse mit Weingeist aus. Bei'm Verdunsten des wasserhellen Filtrats krystallisirt das Rhodankalium, und auf dem Filter bleibt ein Gemenge von schwefelsaurem Kali und feinschuppigem Schwefeleisen.

Erklärung. Die Bildung des Schwefelcyankaliums erhellt aus folgender Gleichung:



$$(2KCy,FeCy) + 2(KO,CO^2) + 8S + 2O =$$
$$KO,SO^3 + 3(KC^2NS^2) + FeS + 2CO^2.$$

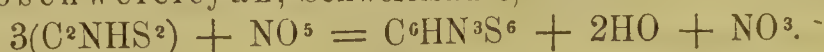
Eigenschaften des Rhodankaliums. Wasserhelle nadelförmige Krystalle, an der Luft zerfliessend, leicht löslich im Wasser und Weingeist. Narkotisch giftig, blausäureartig wirkend. Von salzig kühlendem, salpeterähnlichen, dabei rettigartigen Geschmack. Leicht schmelzbar zu einer wasserhellen Flüssigkeit; bei starkem Glühen an der Luft verbrennt es zu schwefelsaurem Kali. Im feuchten Zustande geglüht, entwickelt es Kohlensäure und kohlensaures Ammoniak, während dem Rückstande Schwefelkalium beigemengt bleibt. Mit Chlorantimon geschmolzen, entwickelt es C^2S^4 und bildet KCl, SbS^3 und Mellonkalium = $K^3C^{18}N^{13}$ (Liebig, Annal. Ch. u. Pharm. 1855, Bd. 95).

Mit Eisenoxydsalzlösung vermischt, liefert das Rhodankalium eine dunkelblutrothe Flüssigkeit, die mit Wasser verdünnt, rothgelb wird, sich im Sonnenlichte allmälig, durch Schwefelwasserstoff oder Zinnchlorür rasch entfärbt; Alkalien entfärben diese Flüssigkeit ebenfalls durch Fällung des Eisenoxyds. Auch kleine

Mengen Phosphorsäure, Arsensäure, Jodsäure oder Oxalsäure entfärben diese Mischung; auf Zusatz von neuem Eisenoxydsalz erscheint die Röthung (von gebildetem Rhodaneisen) wieder. Salpetersäure entfärbt unwiderbringlich die blutrothe Lösung des Rhodaneisens; Salzsäure dagegen nicht. In Bleizuckerlösung bewirkt Rhodankalium eine Fällung von gelblich weissen Krystallen von *Rhodanblei* PbC^2NS^2. Durch Schwefelwasserstoff unter Wasser zersetzt, liefert dasselbe Schwefelblei und eine farblose Lösung von *Rhodanwasserstoffsäure* oder *Schwefelblausäure* $HC^2NS^2 = HS,C^2NS$, welche bis zu einem spec. Gew. von 1,022 concentrirt werden kann und dann eine stechend, essigsäureähnlich riechende, sauer schmeckende farblose Flüssigkeit darstellt, die in der Kälte zu Krystallen erstarrt. Ihr Siedepunkt liegt bei 102°,5 C. *Sie wirkt giftig, wie Blausäure.* Bei'm Sieden entweicht ein Theil derselben unzersetzt, ein anderer Theil zerlegt sich unter Bildung von Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Ammoniak, Blausäure und *Xanthanwasserstoffsäure* oder *Ueberschwefelblausäure* $= C^2HNS^3$.

Bei'm Erhitzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure geschieht diese Zersetzung noch rascher. Chlor fällt aus concentrirter Schwefelblausäure *Pseudoschwefelcyan* $C^6N^3S^6H$ als amorphes *orangegelbes* geruchloses Pulver. Nach *Linnemann* enthält dasselbe gewöhnlich viel im C^2S^4 löslichen freien Schwefel, etwas Kali und durch siedendes Wasser ausziehbare *Ueberschwefelblausäure* beigemengt.

Mit Salpetersäure erhitzt, zerlegt sich die Schwefelblausäure in *Pseudoschwefelcyan*, Schwefelsäure, Kohlensäure und Blausäure.



$$3(C^2NHS^2) + NO^5 = C^6HN^3S^6 + 2HO + NO^3.$$

Mit *Zink* behandelt, entwickelt die Schwefelblausäure leicht und reichlich *Schwefelwasserstoffgas*.

Die wässrige Lösung der Schwefelblausäure mit *Schwefelwasserstoffgas* gesättigt, im verschlossenen Gefässe sich selbst überlassen, zerfällt in *Schwefelkohlenstoff* und *Ammoniak* (*Voelkel*),



$$C^2NHS^2 + 2HS = C^2S^4 + H^3N,$$

(ähnlich der Cyansäure C^2NHO^2, welche durch Aufnahme von 2HO in $C^2O^4 + H^3N$ zerfällt). Aus C^2S^4 und H^3N kann durch Kochen beider mit Weingeist wieder Schwefelcyanammonium erhalten werden. Auch bei'm Verdunsten von Blausäure mit Schwefelammonium entsteht Rhodanammonium.

Zweite Gruppe.

Kohlenoxyd und seine Verbindungen.

Kohlenoxyd.

Formel = C^2O^2. Aequivalent = 28.

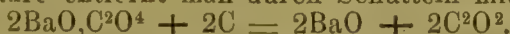
Entdecker. Lasonne, Priestley und Woodhouse, gegen Ende des 18. Jahrhunderts.

Bildung. Kohlenoxyd entsteht:

1) bei'm Glühen von Holzkohle oder Graphit mit Metalloxyden, die den Sauerstoff energisch zurückhalten, z. B. mit ZnO, FeO, MnO etc. So enthält das Gichtgas der Hoheisenöfen nach Bunsen bis 32 Proc. C^2O^2-gas;
2) bei Einwirkung von glühender Holzkohle auf Wasserdampf; neben C^2O^2 entsteht dabei auch C^2O^4, H und wenig C^2H^4-gas;
3) wenn Kohle bei unvollkommenem Luftzutritt verbrennt;
4) bei Einwirkung glühender Kohlen auf freie Kohlensäure oder auf kohlensaure Salze, die ihre C^2O^4 bei'm Glühen schwierig oder gar nicht hergeben, z. B. auf BaO, CO^2;
5) bei'm Glühen von Eisen mit kohlensaurem Baryt;
6) bei der trocknen Destillation des Holzes neben C^2O^4, C^2H^4 etc;
7) bei'm Erhitzen der Ameisensäure mit concentrirter Schwefelsäure:
$$C^2H^2O^4 = C^2O^2 + 2HO;$$
8) bei'm Erhitzen der Oxalsäure mit HO,SO^3:
$$2HO,C^4O^6 = C^2O^4 + C^2O^2 + 2HO;$$
9) bei'm Erhitzen der Citronensäure oder Chinasäure mit HO,SO^3;
10) bei Einwirkung von HO,SO^3 auf Cyanmetalle;
11) bei Bestrahlung der wässrigen Lösung des oxalsauren Uranoxyds durch Sonnenlicht entweichen C^2O^2 und C^2O^2 und in Lösung bleibt neben unzersetztem Salz etwas ameisens. Uranoxyd (Seekamp);
12) bei der Zerlegung der Kohlensäure durch lebende Pflanzen; das durch dieselben im Sonnenlichte ausgehauchte Sauerstoffgas enthält gegen 1 Proc. Kohlenoxydgas (Boussingault u. A.)

Darstellung:

1) Man glüht in einem mit Gasleitungsrohr versehenen Flintenlaufe ein Gemenge von vorher ausgeglühter Holzkohle oder Graphit mit Eisenoxyd oder mit kohlensaurem Baryt; oder ein Gemenge aus Eisenfeile mit kohlensaurem Baryt. Die dem entwickelten Kohlenoxydgas beigemengte Kohlensäure entfernt man durch Schütteln mit Kalkmilch.

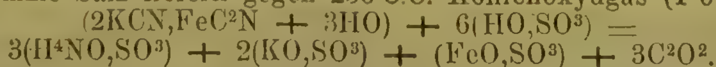


$$2BaO,C^2O^4 + 2C = 2BaO + 2C^2O^2.$$

2) Man erhitzt 1 Th. doppelt oxalsaures Kali (Sauerkleesalz) mit 6 Th. concentrirter Schwefelsäure in einer Kochflasche mit Gasentwickelungsröhre und reinigt das C^2O^2 von C^2O^4 durch CaO-milch.

3) Man erhitzt 1 Th. feingepulvertes Ferrocyankalium mit 8 bis 10 Th. concentrirter Schwefelsäure und entfernt die neben C^2O^2 auftretenden Säuren (SO^2 und C^2O^4) durch Natronlauge.

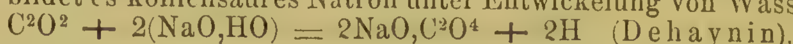
15 Gramme Salz liefern gegen 250 C.C. Kohlenoxydgas (Fownes).



$$(2KCN,FeC^2N + 3HO) + 6(HO,SO^3) =$$
$$3(H^4NO,SO^3) + 2(KO,SO^3) + (FeO,SO^3) + 3C^2O^2.$$

Eigenschaften. Das Kohlenoxyd ist ein farbloses permanentes Gas, von schwachem, eigenthümlichen Geruch. Es wirkt, eingeathmet, giftig und ist weit gefährlicher als Kohlensäuregas. Es ist ohne Geschmack und neutral gegen Reagenspapier. Spec. Gew. = 0,9698. Es verbrennt mit blassblauer

leckender Flamme. 2 Maas C^2O^2-gas + 1 Maas O-gas erzeugen 2 Maas C^2O^4-gas. Es unterhält nicht die Verbrennung. Wasser absorbirt bei 0° C. 0,033, bei 20° C. 0,023 Volumen des Gases; Alkohol bei 0° bis 25° C. 0,204 Volumen Kohlenoxydgas. Für sich durch glühende Röhren geleitet, wird es nicht zersetzt; aber mit glühenden Metalloxyden zusammentreffend, reducirt es dieselben unter Bildung von Kohlensäure. Ueber glühenden Natronhydratkalk strömend, bildet es kohlensaures Natron unter Entwickelung von Wasserstoffgas.



$$C^2O^2 + 2(NaO,HO) = 2NaO,C^2O^4 + 2H$$ (Dehaynin).

Schmelzendes Kalium und Natrium verschlucken Kohlenoxydgas und liefern an feuchter Luft heftig explodirende graue bis schwarze Verbindungen von Kohlenoxyd-Kalium und -Natrium, die bei der Bereitung dieser Alkalimetalle als Nebenproducte auftreten.

Mit wasserfreiem Chlorgas vereinigt sich das Kohlenoxydgas im Sonnenlichte zu Chlorkohlenoxyd = $C^2O^2Cl^2$ (Phosgengas), einem erstickend riechenden, die Augen reizenden Gas, welches mit Wasser zusammenkommend, Salzsäure und Kohlensäure und mit wasserfreiem Ammoniakgas Salmiak und Harnstoff liefert.



$$C^2O^2Cl^2 + 4H^3N = 2H^4NCl + C^2H^4NO^2$$ (Natanson).

Mit feuchtem Kalihydrat bei 100° C. längere Zeit in verschlossenen Glasgefässen erhitzt, wird das C^2O^2 absorbirt und in Ameisensäure verwandelt, die sich mit dem Kali verbindet (Berthelot).



$$C^2O^2 + HO,KO = KO,C^2HO^3.$$

Von einer Lösung des Kupferchlorürs Cu^2Cl in Salzsäure oder in Ammoniak wird das Kohlenoxydgas in beträchtlicher Menge absorbirt; ebenso von wässrigem schwefligsauren Cu^2OH^3N. Bei'm Kochen der Lösung entweicht das C^2O^2-gas wieder. Berthelot stellte die Verbindung $4Cu^2Cl + 3C^2O^2 + 7HO$ in Krystallen dar.

Natur des Kohlenoxyds. Das C^2O^2 ist als ein zweiatomiges Radical zu betrachten, welches in der Kohlensäure C^2O^4 mit 2 Aeq. O, im Phosgengas mit 2 Aeq. Cl und im Harnstoff mit 2 Aeq. Amid = H^4N^2 verbunden ist. In der Ameisensäure $C^2H^2O^4$ sind 2 Aeq. Wasser mit C^2O^2 verbunden. Durch die Ameisensäure wird das Kohlenoxyd mit den Methyl- und den Cyanverbindungen verknüpft.

Während in der Kohlensäure das Kohlenoxyd C^2O^2 als zweiatomiges Radical auftritt, ist man genöthigt, in der Oxalsäure = $2HO,C^4O^6$ doppelt verdichtetes Kohlenoxyd = C^4O^4, sogenanntes Oxalyl als zweiatomiges Radical anzunehmen und in der Mesoxalsäure = $2HO,C^6O^8$ (einem Zersetzungsproducte der Harnsäure) dreifach verdichtetes Kohlenoxyd = C^6O^6, als sogenanntes Mesoxalyl. In der Honigsteinsäure oder Mellithsäure = $2HO,C^8O^6$ nimmt man als zweiatomiges Radical die Verbindung C^8O^4 an (ein hypothetisches Kohlenoxydul C^2O, viermal verdichtet). Die Rhodizonsäure $3HO,C^{10}HO^9$ erscheint als fünffach verdichtetes Kohlenoxyd, in welchem 1 Aeq. H an die Stelle von 1 Aeq. O getreten ist. In der That entsteht das rothgefärbte rhodizonsaure Kali $2KO,C^{10}HO^9 + HO$ durch Einwirkung von Wasser auf Kohlenoxydkalium (die schwarze explodirende Masse von der Kaliumdarstellung).

Die Krokonsäure = $2HO,C^{10}O^8$ und ihr gelbes Kalisalz $2KO,C^{10}O^8 + 4HO$ entsteht durch Wasserverlust aus rhodizonsaurem Kali:



$$C^{10}HO^9 - HO = C^{10}O^8.$$

Die Beziehungen von Brodie's gelber Graphitsäure = $HO,C^{22}H^3O^9$ (durch Behandlung des Graphits mit KO,ClO^5 und NO^5 darstellbar) zu dem Kohlenoxyd oder dem hypothetischen Kohlenoxydul sind noch unbekannt.

In der Ameisensäure nimmt man ein aus $C^2O^2 + H$ gepaartes Radical, das Formyl C^2HO^2 an, in der Essigsäure das aus $C^2O^2 + C^2H^3$ gepaarte Acetyl $C^4H^3O^2$ u. s. w. So lässt sich das Kohlenoxyd als ein in organischen Verbindungen weit verbreitetes Radical nachweisen.

Oxalsäure.

Acidum oxalicum. Acide oxalique. Oxalic acid.

Syn.: Sauerkleesäure (unpassend zu Kleesäure verkürzt). Scheele's Zuckersäure (nicht mit der heutigen Zuckersäure zu verwechseln).

Formel. $2HO,C^4O^6 = 2HO,(C^2O^2)^2O^2$. Aequivalent = 90.

Entdecker. Scheele, 1776. (Er erhielt sie aus Zucker durch Salpetersäure, und fand 1784, dass die von Wiegleb 1779 aus dem Sauerkleesalz isolirte Säure mit der aus Zucker erhaltenen identisch sei. Kopp.)

Vorkommen. Frei in den Kichererbsen (von Cicer arietinum). Als saures Kalisalz in den Blättern von Oxalis acetosella und anderer Oxalis-Arten; in denen mehrer Rumex-Arten (R. acetosa, acetosella, Patientia). Als oxalsaurer Kalk in vielen Wurzeln (z. B. in der Rhabarber), in vielen Rinden (z. B. in Chinarinden), vielen Krustenflechten (z. B. in Variolaria und Pertusaria communis), in den Hefenzellen; im Harn, theils gelöst, theils in manchen Ausscheidungen desselben (in den sog. Maulbeersteinen). Als oxalsaures Ammoniak im Guano; als oxalsaures Eisenoxydul im Humboldtin = $2FeO,C^4O^6 + 3HO$.

Bildung:

1) Bei Einwirkung von Salpetersäure auf Zucker, Stärkemehl, Cellulose und viele andere organische Substanzen.

2) Bei Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Baumwolle, Sägespähne, Stärkemehl, Gummi, Zucker, Schleimsäure, Weinsäure, Citronensäure.

3) Bei'm Erhitzen von ameisensaurem Kali mit Aetzkali.

$$2(KO,C^2HO^3) = 2H + 2KO,C^4O^6.$$

4) Bei der Selbstentmischung der wässrigen Cyanlösung.

$$2(C^2N + 4HO) = 2H^4NO,C^4O^6.$$

Darstellung:

1) Aus Stärke, nach Liebig. 1 Th. Kartoffelstärke wird mit 5 Th. Salpetersäure von 1,42 und 10 Th. Wasser gelinde erwärmt, bis alle Gasentwickelung vorüber ist und die Flüssigkeit zur Krystallisation abgedampft; die Krystalle werden durch Umkrystallisiren gereinigt. Ausbeute: nahezu ½ Th. Oxalsäure.

2) Aus Sägespähnen, nach Gay-Lussac. 5 Gramme trockne Sägespähne werden mit 25 Grammen Kalihydrat und wenig Wasser vermischt in einer Silberschale unter Rühren erhitzt. Bei 200—225° C. verwandelt sich die Masse unter Wasserstoffgasentwickelung in oxalsaures und kohlensaures Kali. Aus der wässrigen, mit Essigsäure gesättigten Lösung fällt man durch Bleiessig die Oxalsäure und isolirt durch verdünnte Schwefelsäure aus dem oxalsauren Bleioxyd die Oxalsäure. Possoz erhielt aus 100 Th. Sägespähnen unter Verbrauch von 300 Th. Kalihydrat 70 Th. krystallisirter Oxalsäure. Aetznatron kann das Aetzkali nicht ersetzen, wohl aber ein Gemenge aus gleichen Theilen KO,HO und NaO,HO. Auch Horn, seidene und wollene Lumpen und Leder geben so Oxalsäure, aber nur 6 bis 20 Procent.

Eigenschaften. Die Oxalsäure krystallisirt in wasserhellen farblosen Säulen des 2- und 1gliedrigen Systems mit 2 Aeq. Hydratwasser und 4 Aeq. Krystallwasser = $2HO,C^4O^6 + 4HO$. Ohne Geruch, von stark saurem Geschmack und giftiger Wirkung. Bei 100° C. getrocknet = $2HO,C^4O^6$. Diese Säure, rasch auf 165 bis 204° C. erhitzt, sublimirt theilweise unzersetzt in schönen Krystallagregaten. Rasch erhitzt, wird sie grösstentheils zersetzt.

Die krystallisirte Säure schmilzt schon bei 98° C. in ihrem Krystallwasser, beginnt bei 110° Gas zu entwickeln und zerfällt bei 155—160° C. in Kohlenoxydgas, Kohlensäuregas und Wasser, dem kleine Mengen von Ameisensäure beigemengt sind.

Mit Glycerin gemengt und auf 100° erhitzt, zerfällt die Oxalsäure in Ameisensäure und Kohlensäure (Berthelot).

Reine Oxalsäure bei 100° längere Zeit erhitzt, erleidet merklichen Verlust in Folge einer Zersetzung in HO, C^2O^2 und C^2O^4; mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, zerfällt sie ohne Schwärzung rasch in dieselben Bestandtheile. Selbst die mit der 10fachen Wassermenge verdünnte SO^3 bewirkt bei 100° C. eine merkliche Zersetzung der Oxalsäure. Auch concentrirte HCl, PO^5, ja selbst Weinsäure und Essigsäure wirken langsam zerlegend auf sie ein (Berthelot). Durch concentrirte Salpetersäure, Chromsäure, Bleihyperoxyd und Braunstein wird sie zu Kohlensäure und Wasser oxydirt.

Goldlösung damit erhitzt, gibt metallisches Gold und Kohlensäuregas. Chlorwasser oxydirt die Oxalsäure zu Kohlensäure unter HCl-bildung. Mit Kalihydrat erhitzt, liefert das oxalsaure Kali kohlensaures Kali und Wasserstoffgas.

Die Oxalsäure löst sich in 16 Th. Wasser von 16° C. und in 10 Th. Wasser von 14° C. Sie löst sich auch im Weingeist, aber nur sehr wenig im Aether.

Die Oxalsäure gehört zu den stärksten organischen Säuren. Sie ist zweibasisch. Mit Kali und Ammoniumoxyd bildet sie neutrale, saure und übersaure Salze, mit Natron nur neutrales und saures Salz, mit den übrigen Basen nur normale (sogenannte neutrale) Salze von der Formel $2MO,C^4O^6$ oder $2M^2O^3,3C^4O^6$.

Prüfung. Die Oxalsäure muss, auf Platinblech erhitzt, sich vollständig verflüchtigen. Ist sie salpetersäurehaltig, so zerfrisst sie die Papierbeutel und wird leicht feucht. Ihre wässrige Lösung, mit HCl angesäuert, darf BaCl nicht trüben.

Gewöhnlich hält die käufliche Oxalsäure Kali und gibt, auf Platinblech geglüht, alkalischen Rückstand.

Bei'm Umkrystallisiren geht das Kali in die ersten Krystallisationen, weil das saure oxalsaure Kali schwerer löslich ist, als die reine Oxalsäure.

Erkennung der Oxalsäure. Sie zerlegt sich, mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, ohne Schwärzung in Wasser und ein Gasgemenge von C^2O^2 und C^2O^4, welches Kalkwasser trübt und mit blauer Flamme verbrennt. Die wässrige Oxalsäurelösung fällt aus Chlorcalcium oder Gypswasser weissen oxalsauren Kalk, unlöslich in Essigsäure, aber löslich in Salzsäure und Salpetersäure und bei'm Glühen CaO,CO^2 bis CaO hinterlassend.

Anwendung. Als Reagens und zur Bereitung der oxalsauren Salze.

Neutrales oxalsaures Kali.

Kali oxalicum neutrale. Oxalate de potasse. Oxalate of potassa.

Formel. $2KO,C^4O^6 + 2HO$. Aequivalent = 184.

Darstellung. Durch Neutralisation des Sauerkleesalzes mit kohlensaurem Kali und Krystallisation.

Eigenschaften. Farblose 6seitige Säulen des zwei- und eingliedrigen Systems. Verwitternd; löslich in 3 Th. kalten Wassers; von stechend salzigem Geschmack. Unlöslich im Weingeist.

Anwendung. Als Ragens auf Kalksalze.

Saures oxalsaures Kali.

Kali bioxalicum. Bioxalate de potasse. Binoxalate of potassa.

Syn.: Sauerkleesalz (unpassend Kleesalz genannt). Bioxalas kalicus. Saures kleesaures Kali. Oxalium. Sal acetosellae.

Formel. $KO,HO,C^4O^6 + 2HO$ (= $KO,HO,2C^2O^3 + 2HO$). Aequivalent = 146.

Geschichtliches. Angelus Sala (um 1610—1630) kannte dieses Salz, verwechselte es aber noch mit dem Weinstein. Marggraf erkannte 1764 den Alkaligehalt desselben. Fr. P. Savary (Dissertatio de sale acetosellae 1773), Wiegleb (1779) und Wollaston (1808) untersuchten dieses und das übersaure Salz genauer.

Vorkommen. Siehe oben bei Oxalsäure.

Darstellung. Der Saft des Sauerampfers wird mit Eiweiss geklärt, filtrirt und krystallisiren gelassen (Angelus Sala).

Jetzt erhält man es durch Neutralisation von 1 Th. Oxalsäure mit kohlensaurem Kali, Zusatz von 1 Th. Oxalsäure und Krystallisation.

Eigenschaften. Farblos durchsichtige Säulen des rhombischen Systems, von saurem Geschmack, saurer Reaction und giftiger Wirkung. (Man hüte sich deshalb vor Namenverwechselungen wie Sauerkleesalz oder Kleesalz, oder Bitterkleesalz mit Bittersalz!) Löslich in 40 Th. kalten und 6 Th. siedenden Wassers. Unlöslich im Weingeist.

Prüfung. Glüht man 1 Th. dieses Salzes und mischt 1 Th. ungeglühtes Salz zum Glührückstande (der aus KO,CO^2 besteht), so erhält man neutrales oxalsaures Kali. Beigemengter Weinstein gibt sich durch die Verkohlung und am brenzlichen Geruch bei'm Glühen zu erkennen; saures schwefelsaures Kali an der in HCl unlöslichen Fällung durch Chlorbaryum.

Anwendung. Zur Entfernung von Tintenflecken; zur Bereitung des neutralen Salzes, welches ein empfindlicheres Reagens auf Kalksalze ist, als das saure.

Uebersaures oxalsaures Kali.

Formel. $KO,HO,C^4O^6 + 2HO,C^4O^6,4HO$. Aeq. = 254.

Geschichtliches. Siehe bei'm sauren Salze.

Vorkommen (siehe oben bei Oxalsäure).

Darstellung. Man sättigt 1 Th. Oxalsäure mit kohlensaurem Kali, fügt 3 Th. Oxalsäure hinzu und lässt krystallisiren.

Eigenschaften. Farblose Krystalle des triklinoëdrischen Systems, von sehr saurem Geschmack, giftig; schwerer löslich, als das vorige Salz.

Prüfung. Man glüht 3 Th. des Salzes und fügt dem Glührückstande 1 Th. ungeglühten Salzes hinzu, wodurch neutrales oxalsaures Kali entstehen muss.

Anwendung. Wie das vorige Salz.

Von den übrigen oxalsauren Salzen verdienen Erwähnung:

Oxalsaures Ammoniak.

a) Neutrales Salz = $2H^4NO,C^4O^6 + 2HO$. Farblose, rhombische Säulen, löslich in 20 Theilen kalten Wassers. Dient als Reagens auf Kalk. Entwickelt bei'm Erhitzen Wasser, C^2O^2, C^2O^4, H^3N und Blausäure, während Oxamid = C^4O^4,H^4N^2 als Rückstand bleibt (Dumas). Dieses Oxamid entsteht auch bei'm Vermischen des Oxaläthers mit weingeistigem Ammoniak (Liebig). Das Oxamid ist ein weisses geruchloses Pulver, unlöslich im kalten Wasser und Weingeist, etwas löslich im kochenden Wasser. Bei vorsichtigem Erhitzen theilweise unzersetzt sublimirbar, bei rascher Erhitzung im Verschlossenen liefert es C^2O^2, C^2O^4, H^3N, Cyangas C^2N, Blausäure und Harnstoff. Bei Einwirkung von Quecksilberoxyd lässt es sich in Harnstoff C^2O^2,H^4N^2 umwandeln.



$$C^4O^4,H^4N^2 + 2HgO = 2Hg + C^2O^4 + (C^2O^2,H^4N^2).$$

Verdünnte Säuren und Alkalien verändern das Oxamid nicht, concentrirt verwandeln sie dasselbe in Ammoniak und Oxalsäure, welche dann weiter in C^2O^2 und C^2O^4 zerfallen kann. Oxamid ist sonach ein überentwässertes oxalsaures Ammoniak.

b) Saures Salz = $H^4NO,HO,C^4O^6 + 2HO$. Rhombische Krystalle von saurer Reaction, schwerer löslich, als das neutrale Salz. Hinterlässt, auf 230° erhitzt, Oxaminsäure = $HO,C^4O^4H^2NO$, während C^2O^2, C^2O^4, Cyan, Ameisensäure und Ammoniak entweichen.

Die Oxaminsäure ist ein körniges gelbes Pulver, welches erst bei'm Kochen mit Wasser in saures oxalsaures Ammoniak zurückgeführt wird.

c) Uebersaures oxalsaures Ammoniumoxyd = $H^4NO,HO,C^4O^6 + 2HO,C^4O^6 + 4HO$, bildet prismatische Krystalle des triklinoëdrischen Systems.

Neutraler oxalsaurer Baryt = $2BaO,C^4O^6 + 2HO$, weisses Pulver, erst in 200 Th. kalten Wassers löslich.

Neutraler oxalsaurer Kalk, über 200° C. getrocknet = $2CaO,C^4O^6$; mit Wasser verbunden:

a) Whewellit = $2CaO,C^4O^6 + 2HO$ (2- und 1gliedrig);
b) $2CaO,C^4O^6 + 4HO$ und [illegible]
c) $2CaO,C^4O^6 + 6HO$, tetragonal; stumpfe Quadratoctaëder, sogenannte Briefcouvertformen (Vorkommen siehe bei Oxalsäure).

Der oxalsaure Kalk ist ein weisses Pulver, nahezu unlöslich in reinem, sowie in solchem Wasser, welches organische Säuren oder Ammoniak enthält. Löslich in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure ohne Brausen, nachdem er geglüht (und dabei in kohlensauren Kalk umgewandelt ist) mit Brausen. Bei stärkerem Glühen hinterlässt er reinen Aetzkalk CaO. Dient zur quantitativen Bestimmung des Kalks.

Oxalsaure Talkerde = $2MgO,C^4O^6 + 4HO$. Weisses Pulver, nur äusserst wenig löslich in reinem Wasser, aber leicht in solchem, welches Ammoniaksalze enthält.

Oxalsaures Ceroxydul = $2CeO,C^4O^6 + 6HO$. Weisses Pulver, unlöslich in Wasser und Essigsäure, löslich in warmer Salpetersäure. Wird in neuester Zeit als innerliches Arzneimittel angewendet. Prüfung. Auf Platinblech erhitzt verglimmt es zu röthlichgelbem Ceroxydoxydul; dieser Glührückstand darf Curcumapapier nicht bräunen, und mit Soda auf Platinblech geschmolzen keine grüne Schlacke von NaO,MnO^3 geben. Die salzsaure Lösung darf sich durch Schwefelammonium nicht schwärzen.

Oxalsaures Eisenoxydul = $2FeO,C^4O^6 + 3HO$ (natürliches Salz, sogenannter Humboldtin aus der Braunkohle). Das künstliche Salz = $2FeO,C^4O^6 + 4HO$. Man fällt die wässrige Lösung des schwefelsauren Eisenoxyduls durch neutrales oxalsaures Kali. Es bildet ein glänzend gelbes Krystallpulver. Im Verschlossenen geglüht hinterlässt es metallisches Eisen und Fe^3O^4, das unter H-gas geglüht ebenfalls metallisch wird. Kann zur Darstellung des Ferr. hydrogenio reductum dienen.

Oxalsaures Eisenoxyd ist ein citronengelbes Pulver, fast unlöslich in Wasser, löslich in wässriger Oxalsäure. Diese Lösung bleibt im Dunkeln selbst bei 100° C. unverändert, zersetzt sich aber im Sonnenlichte rasch unter C^2O^4-entwickelung und Abscheidung gelber Kryställchen des oxalsauren Eisenoxyduls (Döbereiner's Licht-Humboldtin).

Oxalsaures Eisenoxyd-Ammoniak = $3H^4NO,Fe^2O^3,3C^4O^6$. Eisenoxydhydrat löst sich in wässrigem sauren oxalsauren Ammoniak zu grüner Flüssigkeit, welche grüne Krystalle dieses Doppelsalzes gibt.

Oxalsaures Eisenoxyd-Kali = $3KO, Fe^2O^3,3C^4O^6 + 6HO$ erhält man durch Sättigen einer heissen Lösung des Sauerkleesalzes mit Eisenoxydhydrat und Abkühlen des Filtrats in apfelgrünen bis smaragdgrünen rhomboidalen Krystallen des 2- und 1gliedrigen Systems, löslich in 14 Theilen kalten und 4 Theilen siedenden Wassers zu lacmusröthender grüner Flüssigkeit, die durch Licht zersetzt wird.

Oxalsaures Chromoxyd = $2Cr^2O^3,3C^4O^6$ gibt eine Lösung, die bei durchfallendem Lichte roth, bei auffallendem Lichte grün erscheint, durch Alkalien nicht gefällt wird, auch nicht durch Ammoniak und Kalksalze.

Blaues oxalsaures Chromoxyd-Kali = $3KO, Cr^2O^3, 3C^4O^6 + 6HO$.

Rothes oxalsaures Chromoxyd-Kali = $KO,Cr^2O^3,2C^4O^6 + 8HO$.

Oxalsaurer Chromoxyd-Kalk = $3CaO, Cr^2O^3, 3C^4O^6 + 18HO$. Frisch gefällter oxalsaurer Kalk löst sich in wässrigem oxalsauren Chromoxyd in der Wärme und gibt bei'm Erkalten Krystalle dieses Doppelsalzes, rosenroth bis violettroth, in 100 Theilen kalten Wassers, leicht in siedendem Wasser löslich, leicht löslich in wässrigem oxalsauren Natron.

Oxalsaures Bleioxyd = $2PbO,C^4O^6$, weisser Niederschlag, unlöslich in Wasser und Essigsäure, etwas löslich in Oxalsäure, leicht löslich in Salpetersäure.
Bei 300° C. zerlegt es sich in C^2O^4,C^2O^2 und Bleisuboxyd Pb^2O.

Oxalsaures Silberoxyd = $2AgO,C^4O^6$ ist ein im Wasser unlösliches weisses Pulver.

Dritte Gruppe.

Alkohole und Abkömmlinge derselben.

Mit dem Namen Alkohole bezeichnet man flüchtige stickstofffreie Kohlenwasserstoffoxyde von neutraler Reaction, aber von ausgesprochenem basischen Character, in Folge dessen sie selbst die stärksten Säuren zu neutralisiren vermögen. Hierbei verlieren sie Wasser, an dessen Stelle Aequivalent für Aequivalent die Säure eintritt, welche dabei ihrerseits ebenfalls Hydratwasser verliert.

Den basischen Bestandtheil in den so entstandenen Salzen (und gewöhnlich auch diese Salze selbst) nennt man Aether; die Aethersalze heissen Naphten (Naphthen).

So ist z. B. der absolute Alkohol $C^4H^6O^2$ fähig, unter Einwirkung der concentrirten Essigsäure ($C^4H^4O^4$) Essigäther oder Essignaphta = ($C^8H^8O^4$ = $C^4H^5O,C^4H^3O^3$) zu bilden, in welcher Verbindung durch den Körper C^4H^5O, d. i. durch den Aether (durch das Aethyloxyd) die wasserfreie Essigsäure $C^4H^3O^3$ völlig neutralisirt worden ist.

Von anderen Basen, sowohl anorganischen, als organischen (den Alkaloiden) unterscheiden sich die Alkohole und ihre Aether durch die Schwierigkeit, mit welcher sie bei directer Einwirkung der Säuren sich mit diesen vereinigen. Es bedarf hierzu meistens der Mitwirkung der Wärme, des erhöhten Druckes, der Mithülfe wasseranziehender Körper u. s. w, um solche Aethersalze oder Naphten zu erzeugen, während bei anderen Basen die directe Vereinigung mit Säuren (die Salzbildung) in den meisten Fällen mit grösster Leichtigkeit stattfindet.

Der Essigäther z. B. entsteht nur, wenn wasserfreier Weingeist und Eisessig in der Wärme auf einander einwirken und auch da nur langsam und unvollständig; er bildet sich gar nicht bei verdünntem Weingeist und wässriger Essigsäure.

Werden aber concentrirte Schwefelsäure, absoluter Alkohol und Eisessig mit einander erwärmt, so erzeugt sich rasch und reichlich Essigäther. Dass hingegen Kali und andere anorganische Basen, sodann die organischen Basen Morphin, Chinin und andere Alkaloide selbst in verdünnter wässriger Lösung durch verdünnte Säuren schon in der Kälte rasch neutralisirt werden, indem sie damit Salze bilden, ist bekannt.

Wie die directe Bildung der Naphten nur schwierig vor sich geht, so auch ihre directe Zersetzung durch Säuren oder Basen. So treibt Kalilauge in der Kälte aus Essigäther keinen Aether aus und regenerirt daraus auch keinen Alkohol; erst kochende Kalilauge vermag die Essigsäure desselben an sich zu ziehen und das Hydrat des Aethers, den Alkohol zu regeneriren.

Ebenso wenig zerlegt Schwefelsäure in der Kälte den Essigäther.

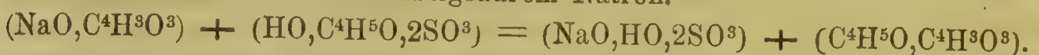
Auch die Abscheidung des Aethers aus dem Alkohol geschieht nicht durch einfache Entwässerung in der Hitze, wie bei anderen Hydraten, sondern erfordert die Mithülfe wasseranziehender Stoffe.

Der abgeschiedene Aether ist nicht einfach Alkohol minus Wasser (z. B. der gemeine Aether nicht $C^4H^5O = C^4H^6O^2 - HO$); vielmehr vereinigen sich zwei solcher Aequivalente Aether, wie sie in den Aethersalzen an Säure, oder im Alkohol an Wasser gebunden sind, zu einem Molekul freien Aethers (z. B. $2C^4H^6O^2 - 2HO = 2C^4H^5O = C^4H^5O + C^4H^5O$).

Auf solche Weise lassen sich viele *Doppeläther* erzeugen (z. B. Aethylmethyläther $= C^2H^3O + C^4H^5O$).

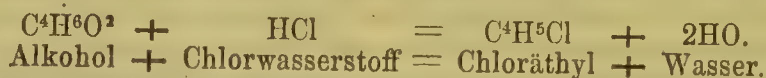
Nicht bloss neutrale, sondern auch *saure Salze* vermögen die Aether zu bilden, die sogenannten *Aethersäuren* (z. B. mit Schwefelsäure die Aetherschwefelsäuren, mit Weinsäure die Aetherweinsäuren). In diesen ist ein Theil der Säure durch den Aether neutralisirt und nur der Rest der Säure braucht durch eine andere Basis gesättigt zu werden (z. B. im ätherschwefelsauren Kalk $= CaO,C^4H^5O,2SO^3$ ist das 1 Aequivalent SO^3 durch C^4H^5O, das andere Aequivalent SO^3 durch CaO gesättigt). Das merkwürdigste dabei ist, dass die in Aethersäuren umgewandelten Säuren ihre gewöhnliche Natur ganz verleugnen; so gibt die Aetherschwefelsäure mit Baryt, Kalk und Bleioxyd *leicht lösliche* Salze.

Da die reinen Aether sich, seltene Ausnahme abgerechnet, mit den Säuren direct nicht vereinigen können (und hierin manchen geglühten Oxyden, z. B. dem Eisenoxyd gleichen) so erzeugt man gewöhnlich die *Aethersäuren* durch Einwirkung der concentrirten Säuren auf die entsprechenden Alkohole, die *neutralen Aethersalze* oder *Naphten* durch Einwirkung der Aethersäuren auf die Salze derjenigen Säuren, welche man mit Aether vereinigen will. So z. B. bildet man Aetherschwefelsäure durch einfache Mischung des Alkohols mit concentrirter Schwefelsäure und Essigäther durch Destillation von Aetherschwefelsäure mit essigsaurem Natron.



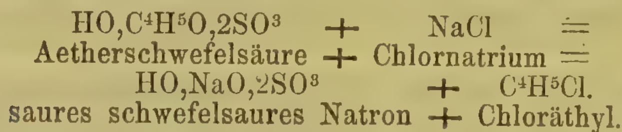
$$(NaO,C^4H^3O^3) + (HO,C^4H^5O,2SO^3) = (NaO,HO,2SO^3) + (C^4H^5O,C^4H^3O^3).$$

Die *Wasserstoffsäuren* (HCl, HBr, HJ, HS, HC^2N u. s. w.) verbinden sich nicht direct mit den Aethern. Bringt man sie aber im concentrirten Zustande mit Alkoholen, Naphten oder Aethersäuren zusammen, so bilden sie neutrale *Haloidäther* unter Abscheidung von Wasser etc. z. B.



$C^4H^6O^2$ + HCl = C^4H^5Cl + 2HO.
Alkohol + Chlorwasserstoff = Chloräthyl + Wasser.

oder



$HO,C^4H^5O,2SO^3$ + NaCl =
Aetherschwefelsäure + Chlornatrium =
$HO,NaO,2SO^3$ + C^4H^5Cl.
saures schwefelsaures Natron + Chloräthyl.

Die neutralen Haloidäther (z. B. das Chloräthyl C^4H^5Cl entsprechen dem neutralen Chlornatrium, *das Aethyl also auch dem elementaren electropositiven Natrium*. Jedem Alkohol und jedem Aether ist sonach ein *zusammengesetztes electropositives Radical* eigen, das mit electronegativen Elementen und ebensolchen zusammengesetzten Radicalen (z. B. mit Cyan) sich verbinden kann; dem gemeinen Alkohol und gewöhnlichen Aether entspricht ein Radical Aethyl C^4H^5, dem Holzgeist (Methylalkohol) und Holzäther (Methyläther) das Radical Methyl C^2H^3 etc.

Wie das Natrium mit anderen Metallen sich legiren kann, so auch die *Aetherradicale* mit Metallen und untereinander; es gibt fast kein Element, mit welchem man sie nicht schon vereinigt hätte. Namentlich gehen sie auch mit dem *Wasserstoff* häufig vorkommende Verbindungen ein.

Solche Vereinigungen können nicht direct erzielt werden, denn die isolirten Alkohol- und Aetherradicale besitzen *eine grosse Indifferenz* und gleichen hierin den elementaren Radicalen *Kohlenstoff*, *Stickstoff* und *Silicium*. Hat man z. B. durch Einwirkung von Zink auf Jodäthyl in verschlossenen Gefässen Jodzink und freies Aethyl $= C^4H^5 + C^4H^5$ erzeugt, so

erscheint dieses gasförmige Radical nicht mehr fähig, sich direct mit Jod oder Chlor oder Wasserstoffgas zu verbinden. Eine gewisse Menge desselben hat im Augenblicke seines Freiwerdens bei der herrschenden höheren Temperatur sich weiter in Wasserstoffgas H^2 und in Aethylengas $= 2(C^4H^4)$ zerlegt, während ein anderer Theil des Aethylgases mit Wasserstoff zu Aethylwasserstoffgas $C^4H^5H = C^4H^6$ zusammengetreten ist.

So sehen wir aus den Alkoholen und Aethern eine Reihe von Kohlenwasserstoffen hervorgehen, von denen die mit unpaaren Wasserstoffäquivalenten als die zusammengesetzten Radicale ihrer Mutterverbindungen zu betrachten sind (Methyl C^2H^3, Aethyl C^4H^5 u. s. w.), während die mit paaren Wasserstoffäquivalenten versehenen hydrogenreicheren Hydrocarbüre die Wasserstoffverbindungen jener Radicale darstellen (z. B. Methylwasserstoff C^2H^4 und Aethylwasserstoff C^4H^6), die hydrogenärmeren Kohlenwasserstoffe endlich (Methylen C^2H^2, Aethylen C^4H^4, Amylen $= C^{10}H^{10}$ etc.) sich als zusammengesetzte Radicale verhalten, denen eine grosse Verbindungsneigung zu Chlor, Brom, Jod, sowie zu den Wasserstoffsäuren zukommt (Aethylen C^4H^4 gibt z. B. mit Chlor direct Chloräthylen $C^4H^4Cl^2$).

Nennt man diese letzteren Kohlenwasserstoffe Kerne, so entstehen durch Anlagerung von 1 oder 2 Aequivalenten Wasserstoff an diese Kerne die Aetherradicale und ihre Hydrüre, hingegen durch Anlagerung von 2 Aequivalenten Sauerstoff an diese Kerne neue Aetherarten, die Glykoläther (z. B. aus Aethylen C^4H^4 der Aethylenglykoläther $C^4H^4O^2$), die mit 2 Aequivalenten Wasser sich vereinigen und so die Glykole oder zweisäurigen Alkohole bilden können (z. B. Aethylglykol $= C^4H^4O^2,H^2O^2 = C^4H^6O^4$). Jedem einsäurigen Alkohole entspricht ein zweisäuriger Glykol; den Naphten der ersteren correspondiren Naphthen der letzteren, z. B. dem Essigäther $C^4H^5O,C^4H^3O^3$ entspricht der essigsaure Glykoläther $C^4H^4O^2,2C^4H^3O^3$.

Den zweisäurigen Glykolen reiht sich im System das dreisäurige Glycerin an, d. i. die süsse Basis der Talge, Fette und Oele, welche vorzugsweise neutrale Verbindungen gibt, in denen 3 Aequivalente Säure auf 1 Aequivalent Glycerin vorhanden sind, z. B. Palmitin $= C^{102}H^{98}O^{12} = C^6H^5O^3,3C^{32}H^{31}O^3$, entstanden aus $C^6H^8O^6$ (Glycerin) $+ 3C^{32}H^{32}O^4$ (Palmitinsäure) $- 6HO$.

Jeder Alkohol kann durch Oxydation in eine ihm eigenthümliche Säure übergeführt werden, die immer 2 Aequivalente Wasserstoff weniger, dafür aber 2 Aequivalente Sauerstoff mehr besitzt, als der Alkohol.

So liefert der Holzgeist $C^2H^4O^2$ die Ameisensäure $C^2H^2O^4$, der Weingeist $C^4H^6O^2$ die Essigsäure $C^4H^4O^4$, der Amylalkohol (das Kartoffelfuselöl) $C^{10}H^{12}O^2$ die Valeriansäure $C^{10}H^{10}O^4$, das Aethal oder der Cetylalkohol $C^{32}H^{34}O^2$ die Palmitinsäure $C^{32}H^{32}O^4$.

Als Zwischenstufen bei dieser Säuerung der Alkohole treten die Aldehyde auf, d. h. flüchtige Verbindungen von neutraler Reaction, aber fähig, sowohl mit Ammoniak, als auch mit saurem schwefligsauren Alkali sich zu vereinigen und durch unmittelbare Aufnahme von Sauerstoffgas in die entsprechenden Säuren überzugehen. Durch einen Mindergehalt von 2 Aequivalenten Wasserstoff unterscheiden sie sich von den entsprechenden Alkoholen und durch einen Mindergehalt von 2 Aequivalenten Sauerstoff von den entsprechenden Säuren. (Der Name Aldehyd wurde gebildet durch Zusammenziehung der Worte Alkohol dehydrogenatus).

Beispiel: Gemeiner Aldehyd $= C^4H^4O^2$ ist entstanden aus Alkohol $C^4H^6O^2$ und ist überführbar in Essigsäure $C^4H^4O^4$.

Die Aldehyde sind den entsprechenden Glykoläthern isomer, aber nicht mit ihnen identisch (Gemeiner Aldehyd $= C^4H^4O^2$ und Aethylglykoläther $= C^4H^4O^2$ sind nicht gleich in ihren Eigenschaften).

Betrachtet man die den Alkoholen entstammenden Säuren als die Oxydhydrate sauerstoffhaltiger Radicale, so sind die Aldehyde die Wasserstoffverbindungen derselben Radicale.

Ist z. B. Essigsäure = $C^4H^4O^4$ = $C^4H^3O^2,O$ + HO, so ist Aldehyd $C^4H^4O^2$ = $C^4H^3O^2,H$ (= Acetylwasserstoff).

Bei der trockenen Destillation der Salze der den Alkoholen entstammenden Säuren entstehen flüchtige ätherartige Verbindungen, die als Acetone (oder Ketone) bezeichnet werden; so aus essigsaurem Kali das gemeine Aceton $C^6H^6O^2$ = $C^4H^3(C^2H^3)O^2$ aus $2(KO,C^4H^3O^3)$ = $C^6H^6O^2$ + $2(KO,CO^2)$.

Sie sind als substituirte Aldehyde anzusehen.

Den zweisäurigen Glykolen entspringen durch Oxydation ebenfalls eigenthümliche Säuren; so dem gemeinen Glykol $C^4H^6O^4$ die Glykolsäure $C^4H^4O^6$ und dem Propylglykol $C^6H^8O^4$ die Milchsäure $C^6H^6O^6$.

Das dreisäurige Glycerin $C^6H^8O^6$ liefert bei der Oxydation die Glycerinsäure $C^6H^6O^8$.

Hinsichtlich der Form der Alkohole und Aether ist zu beachten, dass nicht alle sogenannten Alkohole und Aether tropfbarflüssig sind, wie gemeiner Alkohol und gemeiner Aether; so sind die den Talgsäuren entsprechenden Alkohole und Aether talg- und wachsartig (sogenannte Aethale).

Nicht alle Alkohole und Aether sind leicht flüchtig und leicht löslich im Wasser, sondern viele entsprechen den im Wasser kaum löslichen ätherischen Oelen mit hohem Siedepunkt und sind aus ihnen erzeugbar (sogenannte aromatische Alkohole, z. B. der Benzalkohol, dessen Aldehyd das Bittermandelöl und dessen Säure die Benzoësäure ist).

Die Glykole schmecken nicht alle süss, wie der Name andeuten möchte; sie sind die vermittelnden Glieder zwischen dem gemeinen Alkohol und seinen Verwandten einerseits und dem Glycerin, Mannit und den ächten gährungsfähigen Zuckerarten andererseits, von denen es nachgewiesen ist, dass sie Wasser verlieren und dafür Säure aufnehmen können, die sie zu sättigen vermögen.

Gleichwie man nun die Alkohole noch von den Alkaloiden absondert, so sondert man auch noch die Süssstoffe von den ächten Alkoholen und ihren aromatischen Verwandten, als eigene Gruppe. Selbst das Stärkemehl und der Pflanzenzellstoff, die Cellulose, vermögen Wasser abzugeben und dafür Säure aufzunehmen und zu sättigen, wofür die Collodiumbaumwolle (die salpetersaure Cellulose) als Beispiel angeführt werden muss; man ertheilt ihnen Alkoholnatur (polyatome Alkohole), nennt sie aber Sacharogene oder Glykogene.

Hinsichtlieh ihrer Elementarzusammensetzung lassen sich unterscheiden:

1) Wasserstoffreichere Alkohole, zu denen der Holzgeist $C^2H^4O^2$, der gemeine Alkohol $C^4H^6O^2$ und sämmtliche der allgemeinen Formel $C^2nH^2 n + 2 O^2$ entsprechend zusammengesetzten Alkohole gehören, die alle 2 Aequivalente Sauerstoff besitzen, sowie 2 Aequivalente Wasserstoff mehr, als sie Kohlenstoffaequivalente enthalten.

2) Wasserstoffärmere Alkohole.

Zu ihnen gehören viele aromatische Alkohole, z. B. der Allylalkohol $C^6H^6O^2$, mit seinem Aether, dem Allyloxyd C^6H^5O,C^6H^5O, seinem Sulfid (C^6H^5S,C^6H^5S) im Knoblauchöl und seiner Rhodanverbindung C^6H^5,C^2NS^2 im ätherischen Senföl; sodann der Benzalkohol $C^{14}H^8O^2$ mit seinem Aldehyd $C^{14}H^6O^2$ (Bittermandelöl) und seiner Säure $C^{14}H^6O^4$, der Benzoësäure.

Während die genannten Alkohole sauerstofffreie Radicale besitzen, ist man genöthigt, in dem Anisalkohol das sauerstoffhaltige Ra-

dical Anisyl = $C^{16}H^9O^2$ anzunehmen. Aus dem Anisalalkohol = $C^{16}H^9O^2, O,HO = C^{16}H^{10}O^4$ lassen sich durch Oxydation der Anisaldehyd oder die anisylige Säure = $C^{16}H^8O^4$ und die Anissäure $C^{16}H^8O^6$ darstellen.

I. Methylalkohol und seine Abkömmlinge.

Methylalkohol.

Syn.: Methyloxydhydrat, Holzgeist.

Formel. $C^2H^4O^2 = C^2H^3O,HO$. Aequivalent = 32.

Geschichtliches. Der Holzgeist wurde im unreinen Zustande von Taylor 1812 aus den Flüssigkeiten der trockenen Destillation des Holzes abgeschieden, jedoch für Holzessigäther gehalten, von Macaire und Marcet für eigenthümlich erklärt, aber erst 1835 von Dumas und Peligot rein dargestellt und genauer untersucht.

Vorkommen. Im Holzessig. Im flüchtigen Oele der Gaultheria procumbens findet sich neben einem öligen Kohlenwasserstoffe = $C^{20}H^{16}$ die Methylsalicylsäure = $HO,C^2H^3O,C^{14}H^4O^4$, welche mit Kalilauge destillirt, Holzgeist als Destillat und salicylsaures Kali als Rückstand gibt.

Darstellung aus Holzessig.

Bei der trockenen Destillation des Holzes erhält man Holztheer, Holzessig und Gase.

Reichenbach fand im Buchenholztheer Kreosot (20—25 Proc.), Eupion, ein an der Luft sich bräunendes und verharzendes Oel, Pikamar, Kapnomor, braune moderartige und harzige Stoffe, Paraffin, Oelsäure, Fettsäure, Essigsäure, Blausäure, Ammoniak und Wasser.

In dem Holzgase finden sich Kohlensäure, Kohlenoxyd, Methylwasserstoff (Sumpfgas) und Aethylengas.

Im Holzessig hat man gefunden: Wasser, Essigsäure, essigsaures Ammoniak, Holzgeist, Aceton, Bimethylacetal = $2C^2H^3O,C^4H^4O^2 = C^8H^{10}O^4$, essigsaures Methyloxyd (Reichenbach's Mesit), Mesit (von Schweitzer und Weidmann), Aldehyd. brenzliche Oele (Toluol = $C^{14}H^8$, Xylol = $C^{16}H^{10}$, Cumol = $C^{18}H^{12}$), Pyroxanthin, flüchtige Schwefelverbindungen, Pyrocatechin u. s. w.

Indem man von dem Holzessig 10 bis 15 Procent abdestillirt, erhält man den rohen Holzgeist, in welchem sich vorzugsweise die flüchtigen Stoffe: Methylalkohol, Essigsäure, essigsaures Methyloxyd, Mesit von Sch. und W., Aldehyd, Aceton, Bimethylacetal, Pyroxanthin, flüchtigere brenzliche Oele, Ammoniak, Blausäure und Wasser befinden.

Zur Reinigung rectificirt man den rohen Holzgeist nach Dumas und Peligot wiederholt über gelöschten Kalk, mischt das Ueberdestillirte mit Schwefelsäure, um Theer zu fällen und Ammoniak zu binden, und destillirt wieder über gelöschten Kalk. Die Rectification über Kalk wird wiederholt, bis das Destillat nicht mehr auf Pflanzenfarben reagirt, an der Luft nicht mehr braun wird, mit Wasser ohne Trübung mischbar ist und salpetersaure Quecksilberoxydullösung nicht mehr schwärzt.

Um das noch vorhandene Wasser zu entfernen, kann man nicht Chlorcalcium anwenden, da dieses den Holzgeist ebenfalls zurückhält; man benutzt vielmehr zur Entwässerung gepulverten Aetzkalk, über welchen man den Holzgeist abdestillirt, unter Zusatz von etwas Quecksilber, um das Stossen des Retorteninhalts zu verhindern. Die Destillationen geschehen im Wasserbade.

Nach Kane sättigt man den rohen Holzgeist mit Chlorcalcium und destillirt im Wasserbade, so lange noch etwas übergeht; im Rückstande bleibt eine Verbindung des Holzgeistes mit Chlorcalcium, die mit Wasser gemischt, bei abermaligem Erhitzen reinen wässrigen Holzgeist übergehen lässt, den man durch zweimalige Destillation über gebrannten Kalk entwässert.

Erklärung. Bei der anfänglichen Behandlung des rohen Holzgeistes mit gelöschtem Aetzkalk wird

1) die freie Essigsäure, ebenso wie die Blausäure zurückgehalten,

2) wird dem essigsauren Methyloxyd die Essigsäure entzogen, während sich Methyloxydhydrat d. i. Holzgeist bildet ($C^2H^3O,C^4H^3O^3 + CaO,HO = C^2H^4O^2 + CaO,C^4H^3O^3$);

3) wird der vorhandene Aldehyd $C^4H^4O^2$ verharzt und dadurch zurückgehalten;

4) werden das vorhandene Aceton $C^6H^6O^2 = C^2H^3O,C^4H^3O$ und die ihre ähnlichen Verbindungen ebenfalls durch den Kalk verändert, so dass Oele von hohem Siedepunkte entstehen, die dann bei 100° C. (im Wasserbade) nicht mehr überdestilliren;

5) die endliche Behandlung mit ungelöschtem Kalk hat den Zweck der Entwässerung. wobei Kalkhydrat entsteht, das bei'm Siedepunkt des Holzgeistes das Wasser zurückhält.

Kane's Methode der Reinigung stützt sich darauf, dass Holzgeist mit Chlorcalcium eine Verbindung eingeht, die bei 100° C. noch nicht zersetzt wird; Bimethylacetal und Mesit von Schweitzer und Weidmann werden hingegen von Chlorcalcium nicht gebunden und destilliren über. Wasser zerlegt dann die Verbindung des CaCl und des Holzgeistes, so dass nun durch Destillation wässriger Holzgeist gewonnen wird. Anfangs geht derselbe rein über, die letzten Portionen sind wieder mit Brenzöl verunreinigt.

Das Kochen des Gemisches aus Holzgeist, Aetzkalk und Quecksilber beginnt bei 60° C., die Temperatur steigt langsam und bei 70° C. ist der grösste Theil des Holzgeistes überdestillirt; zuletzt erhebt sich die Temperatur auf 100° C. Das zuerst und zuletzt Übergehende fängt man für sich auf, das mittlere Destillat ist das reinste.

Wöhler's Darstellungsmethode reinen Holzgeists gründet sich auf die Krystallisirbarkeit des oxalsauren Methyloxyds und Zerlegung dieser Verbindung bei der Destillation mit reinem Wasser in Oxalsäurehydrat und Methyloxydhydrat.

Man vermischt 1 Gew. Theil Holzgeist allmälig unter Vermeidung der Erhitzung mit dem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure und destillirt die braune Mischung über 2 Gew. Th. sauren oxalsauren Kalis. Dabei destillirt eine Flüssigkeit, welche bei'm Verdunsten eine kleine Menge von krystallisirtem oxalsauren Methyloxyd hinterlässt; die grössere Menge dieser krystallisirten Verbindung verdichtet sich im Halse der Retorte. Man presst diese Krystalle zwischen Fliesspapier, trocknet sie über concentrirter Schwefelsäure im Vacuum, oder durch Schmelzen und destillirt sie dann mit Wasser oder verdünnter Kalilauge. Der überdestillirte wässrige Holzgeist wird wie angegeben entwässert.

Nach Carius löst man im rohen Holzgeist Benzoësäure auf, leitet durch die Lösung Salzsäuregas und destillirt nach zwei- bis dreistündiger Digestion. Aus dem über 100° C. Siedenden wird durch Wasserzusatz benzoësaures Methyloxyd gefällt, welches man mit wässriger Natronlauge einige Stunden im Wasserbade erhitzt, dann den regenerirten Holzgeist abdestillirt. Die Entwässerung geschieht durch Rectification über Aetzkalk und wasserfreies Kaliumeisencyanür.

Berthelot erzeugte (1858) durch Glühen von kohlensaurem Baryt mit Eisen Kohlenoxydgas, stellte aus diesem durch Kochen mit Kalilauge im verschlossenen Gefässe ameisensaures Kali dar, aus diesem ameisensauren Baryt, durch dessen trockene Destillation er Sumpfgas C^2H^4 und andere Produkte gewann. Auch durch Einwirkung von glühendem Eisen oder Kupfer auf ein Gemenge von Wasserstoffgas und Schwefelkohlenstoffdampf C^2S^4 erhielt er Sumpfgas. Indem er diesem Kohlenwasserstoff C^2H^4 ein Aequivalent H durch Einwirkung von Chlorgas entzog, erzeugte er Chlormethyl C^2H^3Cl, aus welchem er dann durch Erhitzen mit Kalihydrat im Verschlossenen Chlorkalium und Methyloxydhydrat gewann, d. h. einen aus Kohlensäure und Wasserstoff gebildeten Holzgeist.

Kolbe hatte schon früher den Schwefelkohlenstoff durch eine Reihe von Substitutionen in methyloxydschweflige Säure = $HO,C^2H^3O,2SO^2$ verwandelt.

Eigenschaften des Holzgeistes.

Der reine Methylalkohol erscheint als eine wasserhelle dünne Flüssigkeit von eigenthümlich gewürzhaftem, dem des Weingeists und des Essigäthers ähnlichen Geruch, ohne alles Brenzliche.

Spec. Gew. bei 0° C. = 0,8142; bei 20° C. = 0,798 (Dumas und Peligot), bei 25° C. = 0,7938 (Kopp). Die Angaben über den Siedepunkt des Holzgeistes schwanken zwischen 60° C. (Kane) und 66°,5 C. bei 0,761 M. Barometerstand (Dumas und Peligot).

Der Holzgeist zeigt sowohl für sich, als mit Kalk destillirt, selbst im Wasserbade stossweises Sieden: mit Platindrath, noch besser mit Quecksilber in Berührung, siedet er ohne Stossen.

Er mischt sich nach jedem Verhältniss mit Wasser, Weingeist und Aether; löst flüchtige Oele, Fette und Harze.

Eine Tabelle des spec. Gewichts von Gemischen aus verschiedenen Mengen von Wasser und Holzgeist von 0,8136 spec. Gew. hat Ure gegeben (sie findet sich in L Gmelin's Handb. d org. Chem. 4. Aufl. Bd. I. S. 225).

Der Holzgeist löst kleine Mengen von Phosphor; er löst Kalihydrat und Natronhydrat ohne Färbung. Mit Baryt geht er eine in Blättchen krystallisirende Verbindung = $BaO,C^2H^4O^2$ ein.

Er löst reichlich Clorcalcium, wobei er sich erhitzt. Bei'm Erkalten der syrupdicken Lösung krystallisirt $CaCl,2C^2H^4O^2$ in langen glänzenden sechsseitigen Tafeln, die erst weit über 100° C Holzgeist entwickeln, nach Vermischung mit Wasser aber bei 100° C. allen Methylalkohol nebst Wasser abdestilliren lassen. An der Luft zerfliesst die Verbindung schnell zu hydratischem CaCl unter Verdunstung des Holzgeists.

Mit Zinnchlorid bildet der Holzgeist farblose Krystalle = $SnCl^2, 2C^2H^4O^2$. Eisenchlorid löst sich im Holzgeist.

Die in Weingeist löslichen Salze lösen sich auch in Holzgeist, die darin unlöslichen sind auch in ihm unlöslich, z. B. das schwefelsaure Kali. Weinsäure löst sich in Holzgeist und Weingeist, aber Weinstein ist in beiden unlöslich.

An der Luft entzündet, brennt der Holzgeist mit blassblauer, an der Spitze etwas gerötheter Flamme, die weniger leuchtet als die Weingeistflamme; Borsäure färbt die Holzgeistflamme prächtig grün, Chlorstrontium prächtig roth.

In lufthaltigen Gefässen bleibt der Holzgeist unverändert; befindet er sich aber neben Platinmohr unter einer lufthaltigen Glasglocke, so oxydirt er sich langsam zu Wasser und Ameisensäure: $C^2H^4O^2 + 4O = C^2H^2O^4 + 2HO$. Tröpfelt man Holzgeist auf Platinmohr, so entflammt er sich und verbrennt zu Kohlensäure und Wasser. Mit Holzgeist befeuchteter Platinschwamm wirkt nicht auf die Luft, benetzt man denselben aber gleichzeitig mit concentrirter Kalilauge, so erhitzt er sich oft bis zum Glühen und

verwandelt den Holzgeist zuerst in Ameisensäure, dann in Wasser und Kohlensäure, die an Kali gebunden bleibt (Döbereiner; Dumas und Peligot).

Die Lösung von 16 Theilen gutem Chlorkalk, vom Unlöslichen abgehoben und mit 1 Theil Holzgeist destillirt liefert Chloroform (Dumas und Peligot): $C^2H^4O^2 + 4Cl = C^2HCl^3 + HCl + 2HO$.

Wässriger Holzgeist, mit Kalilauge, dann mit Brom oder Jod versetzt, bis die Flüssigkeit sich zu trüben beginnt, nun bei gelinder Wärme verdunstet liefert Bromoform C^2HBr^3 oder Jodoform C^2HJ^3 in Krystallen.

Kalium und Natrium lösen sich im Holzgeist mit Wasserstoffentwickelung und erzeugen die Verbindungen KO,C^2H^3O und NaO,C^2H^3O (auch $C^2H^3KO^2$ und $C^2H^3NaO^2$ geschrieben) welche in rhombischen Tafeln krystalliren und bei längerer Einwirkung der atmosphärischen Luft in ameisensaures Kali oder -Natron übergehen.

Die Lösungen des Kalihydrats und Natronhydrats im Holzgeist bräunen sich bei längerer Aufbewahrung in Berührung mit Luft.

Concentrirte Aetzkalilauge zersetzt den Holzgeist schnell unter Bildung eines öligen Körpers $C^{20}H^{21}O = 10(C^2H^2) + HO$.

Mit Ueberschuss von gepulvertem Kalihydrat erhitzt, zerlegt sich der Holzgeist, entwickelt Wasserstoffgas und im Rückstande bleibt ein Gemenge von ameisensaurem und oxalsaurem Kali.

Mit Ueberschuss von gepulvertem Kalk-Kalihydrat erwärmt, entwickelt der Holzgeist ein Gemenge von Wasserstoffgas mit sehr wenig Kohlenoxyd- und Sumpfgas, während viel ameisensaures Kali hinterbleibt.

Concentrirte Salpetersäure wirkt in der Wärme auf Holzgeist heftig oxydirend ein; es entweichen Dämpfe, die Untersalpetersäure, salpetersaures Methyloxyd und reichlich Ameisensäure enthalten. Oxalsäure wird dabei nicht gebildet.

Zwei Theile Holzgeist, mit 2 Theilen Braunstein und einem abgekühlten Gemisch von 3 Theilen concentrirter Schwefelsaure und 3 Theilen Wasser in einer Retorte auf dem Wasserbade nur so lange erwärmt, bis die Gasentwickelung beginnt, liefern als Destillat ein Gemenge von unverändertem Holzgeist, sogenanntem Formal u. a. Stoffen.

Bei weiterem Erhitzen des Rückstandes über 100° C. geht viel reine Ameisensäure über. Das sogenannte Formal von Kane ist nach Malaguti noch ein Gemenge von ameisensaurem Methyloxyd C^2H^3O, C^2HO^3 (siedet bei 36° C.) und Methylal $= C^6H^8O^4 = 2C^2H^3O + C^2H^2O^2$ (d. i. Methylaldehyd-Methyläther).

Das Methylal ist eine klare farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruch, 0,855 spec. Gew. bei 17° C., siedet bei 42° C., löst sich in 3 Theilen Wasser und gibt bei Behandlung mit Oxydationsmitteln Ameisensäure.

Der Methylaldehyd oder Formaldehyd $C^2H^2O^2$, dessen Existenz man im Methylal neben Methyloxyd annehmen kann, ist noch nicht isolirt worden. (Der Traubenzucker $= C^{12}H^{12}O^{12}$ ist ihm polymer.)

Strecker betrachtet die Glykolsäure $C^4H^4O^6$ als eine mit Formaldehyd gepaarte Ameisensäure $= C^2H^2O^2 + C^2H^2O^4$, ähnlich der Milchsäure, welche als eine mit Acetaldehyd $C^4H^4O^2$ gepaarte Ameisensäure ($C^4H^4O^2 + C^2H^2O^4 = C^6H^6O^6$) angesehen werden kann.

Holzäther oder Methyloxyd $= (C^2H^3O,C^2H^3O)$.

Zu seiner Darstellung erhitzt man 1 Theil Holzgeist mit 4 Theilen conc. Schwefelsäure in einer mit Gasentwickelungsrohr versehenen Kochflasche, fängt

das Gas über Quecksilber auf und befreit es durch Schütteln mit Kalilauge oder Kalkmilch von Kohlensäure und schwefliger Säure. Man schüttelt es dann mit ausgekochtem Wasser, wodurch es reichlich verschluckt wird, entwickelt es aus dieser Lösung durch gelindes Erhitzen und leitet es zur Entwässerung durch eine Retorte mit Chlorcalcium in das Auffangegefäss.

Eigenschaften. Der Holzäther bildet bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas von 1,617 spec. Gew. (wenn das der atmosphärischen Luft = 1,000) und ätherartigem Geruch. Erst bei — 36° C. verdichtet er sich zu einer farblosen tropfbaren Flüssigkeit, die bei — 21° C. siedet. 1 Maas Wasser verschluckt bei 18° C. 37 Maas Holzäthergas und nimmt dessen Geruch und gewürzhaften pfefferartigen Geschmack an. Weingeist, Holzgeist, auch concentrirte Schwefelsäure absorbiren es noch reichlicher als Wasser und geben bei'm Verdünnen mit Wasser den Ueberschuss des Gases wieder ab.

Das Holzäthergas brennt angezündet mit ähnlicher Flamme, wie Weingeist (mit welchem der Holzäther isomer ist).

Prüfung. Riecht das Gas knoblauchartig, so enthält es den Dampf des neutralen schwefelsauren Methyloxyds beigemengt.

Einfach schwefelsaures Methyloxyd oder neutraler Schwefelsäure-Methyläther = $2C^2H^3O,S^2O^6$ entsteht bei Einwirkung des Dampfs der wasserfreien Schwefelsäure auf Holzäthergas.

Farbloses neutrales Oel von knoblauchartigem Geruch, 1,324 spec. Gew. bei 22° C. und 188° Siedepunkt. Mit Wasser erhitzt, zerlegt es sich unter Bildung von Holzgeist $C^2H^4O^2$ und von Methyläther-Schwefelsäure $HO,C^2H^3O,2SO^3$; daneben bildet sich auch das ölige Dumasin oder Methol = $C^{12}H^9$.

Mit Chlornatrium erhitzt, liefert das schwefelsaure Methyloxyd schwefelsaures Natron und Chlormethyl C^2H^3Cl, mit Fluorkalium erhitzt Fluormethyl C^2H^3F, mit Schwefelkalium Schwefelmethyl, mit Cyankalium Cyanmethyl, mit ameisensaurem Natron erhitzt ameisensaures Methyloxyd C^2H^3O,C^2HO^3, mit benzoësaurem Kali benzoësauren Methyläther u. s. f.

Saures schwefelsaures Methyloxyd oder Methyläther-schwefelsäure (Methylschwefelsäure) = $HO, C^2H^3O, 2SO^3$ = HO, C^2H^3O, S^2O^6.

Man mischt 1 Theil Holzgeist und 2 Theile concentrirte Schwefelsäure, verdünnt nach einiger Zeit mit Wasser, übersättigt schwach mit Baryt, filtrirt den schwefelsauren Baryt ab, concentrirt das Filtrat im Wasserbade, entfernt den etwa noch ausgeschiedenen Baryt und überlässt die Flüssigkeit neben gebranntem Kalk bei gelinder Wärme unter einer Glasglocke der Ruhe. Sie liefert so bis zum letzten Tropfen Krystalle von methylschwefelsaurem Baryt $BaO,C^2H^3O,S^2O^6 + 2HO$ (diese bilden farblose vierseitige Tafeln, in Wasser löslich, von neutraler Reaction und süssem Geschmack). Man löst das Barytsalz in Wasser, fällt daraus durch die genau erforderliche Menge verdünnter Schwefelsäure den Baryt und verdunstet das Filtrat im Vacuum zur Syrupsdicke; bei'm Stehen krystallisirt die Säure. Sie bildet im Wasser leicht lösliche weisse Nadeln von sehr saurem Geschmack. Ihr Kalisalz = $KO,C^2H^3O,S^2O^6 + HO$ bildet im Wasser lösliche zerfliessliche perlglänzende Blättchen; das Kalksalz = CaO,C^2H^3O,S^2O^6 zerfliessliche Octaëder und das Bleioxydsalz = PbO,C^2H^3O,S^2O^6 im Wasser lösliche lange Säulen.

Salpetersaures Methyloxyd, Salpetersäure-Methyläther $= C^2H^3O, NO^5$ wird erhalten bei Destillation eines Gemenges von 1 Theil Holzgeist und 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure über 1 Theil Kalisalpeter bei kaltgehaltener Vorlage. Es erscheint als farblose schwach ätherisch riechende Flüssigkeit von 1,182 spec. Gew., bei 66° C. siedend und auf 150° C. erhitzt heftig explodirend.

Essigsäure-Methyläther $= C^2H^3O,C^4H^3O^3$, durch Destillation von 2 Theilen Holzgeist mit 1 Theil concentrirter Schwefelsäure und 1 Theil Eisessig zu gewinnen. Eine ätherartige, bei 56° C. siedende farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, in Wasser etwas löslich. Findet sich auch als Gemengtheil des rohen Holzessigs und rohen Holzgeists.

Salicylsäure-Methyläther $= C^2H^3O,C^{14}H^5O^5$, auch Methylsalicylsäure genannt und $HO,C^2H^3O,C^{14}H^4O^4$ bezeichnet. Findet sich mit Gaultherilen $C^{20}H^{16}$ gemengt im ätherischen Oel von Gaultheria procumbens (Fam. Ericineae), dem sogenannten Wintergrünöl.

Künstlich darstellbar durch Destillation von 2 Theilen Holzgeist mit 1 Theil concentrirter Schwefelsäure und 1½ Theil Salicylsäure. Es ist ein angenehm riechendes farbloses Oel von 1,173 spec. Gew., bei 211 bis 224° C. siedend. Verbindet sich mit Basen zu krystallisirbaren Salzen, so mit Kali zu methylsalicylsaurem Kali $= KO,C^2H^3O,C^{14}H^4O^4$, mit Methyloxyd zu methylsalicylsaurem Methyloxyd $= C^2H^3O, C^2H^3O, C^{14}H^4O^4$ und mit Aethyloxyd zu methylsalicylsaurem Aethyloxyd $= C^4H^5O, C^2H^3O, C^{14}H^4O^4$.

Oxalsaurer Methyläther $= 2C^2H^3O, C^4O^6$.

Seine Bildung wurde oben, bei der Darstellung des Holzgeists mitgetheilt. Rhombische Krystalle, bei 50° C. schmelzend, bei 160° C. siedend. Im Weingeist und Aether unzersetzt löslich. Im Wasser unter Zersetzung zu Holzgeist und wässriger Oxalsäure löslich.

Chlormethyl $= C^2H^3Cl$, auch Methylchlorür, salzsaurer Methyläther oder salzsaures Methylen genannt dann mit C^2H^2,HCl bezeichnet, entsteht bei Destillation von 1 Theil Holzgeist und 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure über 2 Theile Chlornatrium. Es bildet ein farbloses Gas von ätherartigem Geruch, reagirt neutral, wird bei — 36° C. tropfbarflüssig und bei + 20° C. wieder gasförmig.

Jodmethyl $= C^2H^3J$.

Entsteht bei Einwirkung von Phosphor auf eine Lösung von Jod im Holzgeist (der Phosphor entzieht dem Holzgeist den Sauerstoff, das Jod nimmt Wasserstoff auf und aus $HJ + C^2H^3O$ wird alsdann $C^2H^3J + HO$). Eine farblose Flüssigkeit von 2,199 spec. Gew., aber ungeachtet dieses hohen spec. Gewichts sehr dünnflüssig, am Glas nicht adhärirend. Siedet bei 43°,8 C. riecht unangenehm

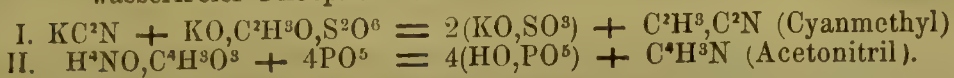
Schwefelmethyl $= C^2H^3S$,
Zweifach Schwefelmethyl $= C^2H^3S^2$,
Dreifach Schwefelmethyl $= C^2H^3S^3$ und
Schwefelwasserstoff-Schwefelmethyl $= C^2H^3S,HS = C^2H^4S^2$ (Methylmercaptan) sind stinkende flüchtige Flüssigkeiten, die durch Einwirkung von schwefelsaurem Methyloxyd auf KS, KS^2, KS^3 und KS, HS entstehen. Das Methylmercaptan gibt mit Quecksilberoxyd behandelt weisse und Krystallblättchen von Quecksilbermethylmercaptid C^2H^3S,HgS.

Cyanmethyl $= C^2H^3,C^2N$ = Acetonitril $= C^4H^3N$.

Bildet sich

I. bei'm Erhitzen des methylschwefelsauren Kali's mit Cyankalium und

II. bei'm Erhitzen des trockenen zweifach essigsauren Ammoniaks mit wasserfreier Phosphorsäure.



I. $KC^2N + KO,C^2H^3O,S^2O^6 = 2(KO,SO^3) + C^2H^3,C^2N$ (Cyanmethyl)

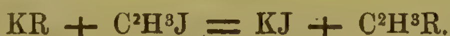
II. $H^4NO,C^4H^3O^3 + 4PO^5 = 4(HO,PO^5) + C^4H^3N$ (Acetonitril).

Das Cyanmethyl und Acetonitril sind identische wasserhelle Flüssigkeiten, die bei 77° C. sieden, mit Kalilauge gekocht Ammoniak entwickeln und essigsaures Kali liefern. (Ein merkwürdiges Beispiel der Bildung einer Verbindung von höherem Kohlenstoffgehalt aus Verbindungen mit geringerem Kohlenstoffgehalt.)

Mit Kalium behandelt liefert das Cyanmethyl, so gut wie das Acetonitril Cyankalium und Methylgas.

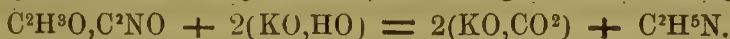
Bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Acetonitril entweicht viel Kohlensäure und es entsteht die ungemein beständige Methylotetraschwefelsäure $= C^2H^4,S^4O^{12}$.

Verbindungen des Methyls mit Phosphor, Arsen, Antimon, Zinn, Quecksilber, Zink, Chrom, Eisen, Mangan, Cadmium und Wismuth entstehen nach folgender Gleichung (in welcher R eins der genannten Elemente bedeutet):



$$KR + C^2H^3J = KJ + C^2H^3R.$$

Methylamin $= C^2H^3,H^2N = C^2H^5N$ entsteht bei Einwirkung von Kalihydrat auf Cyansäuremethyläther, nach folgender Gleichung:



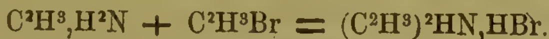
$$C^2H^3O,C^2NO + 2(KO,HO) = 2(KO,CO^2) + C^2H^5N.$$

Mendius erhielt Methylamin durch Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi auf Blausäure, indem er diese mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure mischte und Zink darin auflöste.



$$C^2HN + 4H = C^2H^5N = C^2H^3,H^2N.$$

Das Methylamin ist eine dem Ammoniak ähnliche, gasförmige, starkalkalische Basis. Mit Brommethyl erhitzt, liefert sie Dimethylamin, mit HBr verbunden.



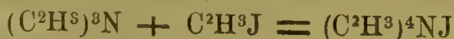
$$C^2H^3,H^2N + C^2H^3Br = (C^2H^3)^2HN,HBr.$$

Wird Dimethylamin mit Brommethyl behandelt, so entsteht bromwasserstoffsaures Trimethylamin.



$$(C^2H^3)^2HN + C^2H^3Br = (C^2H^3)^3N,HBr.$$

Wird endlich Trimethylamin mit Jodmethyl erhitzt, so verwandelt es sich in Tetramethylammoniumjodid



$$(C^2H^3)^3N + C^2H^3J = (C^2H^3)^4NJ$$

(ein dem Salmiak H^4NCl analoges Salz).

Durch Kali wird dasselbe nicht zerlegt, aber feuchtes Silberoxyd entzieht ihm das Jod und theilt ihm seinen Sauerstoff mit; so erhält man die starke alkalische Basis Tetramethyl-Ammoniumoxydhydrat $(C^2H^3)^4NO,HO$, welche mit Säuren Salze bildet.

Das Radical der Methylverbindungen, das Methyl, erhält man bei'm Erhitzen des Jodmethyls mit Zink in Form eines brennbaren Gases, dem die Formel (C^2H^3,C^2H^3) zugetheilt werden muss. Es ist farblos, geruchlos, durch Druck und Abkühlung nicht tropfbarflüssig zu machen, fast unlöslich im Wasser, aber löslich im Alkohol.

Der Kern C^2H^2, das Methylen, ist wahrscheinlich gasförmig, aber noch nicht genauer bekannt, denn das Gas, welches bei'm Hiudurchströmen von Chlormethyl C^2H^3Cl durch glühende Kohlen erhalten wird, ist nicht, wie man früher glaubte Methylen, sondern ein Gemenge von Sumpfgas und Aethylengas.

Das Methylenbijodid $C^2H^2J^2$ wurde von Buttlerow durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Jodoform erhalten. Es bildet ein gelbes Oel von süssem Geschmack und 3,342 spec. Gew. (es ist die dichteste aller organischeu Flüssigkeiten. Durch Behandlung mit essigsaurem Silberoxyd lässt es sich seines Jods berauben und in zweifach essigsaures Methylglykol $C^2H^2O^2,2C^4H^3O^3$ verwandeln, eine farblose ölige Flüssigkeit, von pfefferartigem Geschmack, scharfem und essigsäureartigen Geruch. Es ist bemerkenswerth, dass die zweisäurige Basis $C^2H^2O^2$ dieser Verbindung Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zu gleichen Aequivalenten enthält, wie solches bei'm Traubenzucker ebenfalls stattfindet.

Buttlerow erhielt aus dem essigsauren Methylglykol durch Behandlung mit Barytwasser einen gährungsfähigen Süssstoff, das Methylenitan, also einen künstlichen Zucker.

Methylwasserstoffgas.

Syn.: Sumpfgas, Grubengas, Halbkohlenwasserstoffgas.

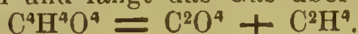
Formel = $C^2H^3,H = C^2H^4$. Aequivalent = 16.

Geschichtliches. Von Volta zuerst 1778 in Gestalt der Sumpfluft untersucht.

Vorkommen. Strömt an vielen Stellen aus dem Erdboden und brennt an einigen Orten schon seit den ältesten Zeiten (Heiliges Feuer). Bestandtheil der schlagenden Wetter in Kohlengruben, Produkt der Vermoderung organischer Stoffe unter Wasser, Produkt der trockenen Destillation vieler organischen Körper.

Bildung. Bei'm Hindurchleiten von Kohlenoxydgas oder Schwefelkohlenstoff C^2S^4 mit Schwefelwasserstoffgas durch ein rothglühendes, mit Eisen gefülltes Rohr, oder bei'm Glühen von Wasserstoffgas mit Chlorkohlenstoff C^2Cl^4 in mit Bimsteinstücken gefüllten Röhren (Berthelot).

Darstellung. Man destillirt ein inniges Gemenge von gleichen Theilen geschmolzenem Barythydrat und wasserfreiem essigsauren Natron, oder ein solches aus 3 Theilen Aetzkalk, 2 Theilen Kalihydrat und 2 Theilen krystallisirten essigsauren Natron und fängt das Gas über Wasser auf.



$$C^4H^4O^4 = C^2O^4 + C^2H^4.$$

Eigenschaften. Ein fast geruchloses Gas, nicht zu tropfbarer Flüssigkeit condensirbar, brennt mit gelblicher, schwach leuchtender Flamme, wenig löslich im Wasser (1 Maas Wasser absorbirt bei 0° C. 0,054 Vol. C^2H^4), löslicher im Weingeist (1 Maas Alkohol von 0,792 spec. Gew. bei 20° C. absorbirt bei 0° C. 0,523 Maas C^2H^4, bei 20° C. nur 0,471 Maas C^2H^4.

Spec. Gew. des Gases = 0,554 (Luft = 1,000). Mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft gemengt explodirt es bei'm Anzünden.

Ein Gemenge von 1 Maas Methylwasserstoff und 2 Maas Chlorgas bleibt im Schatten unverändert, durch den electrischen Funken oder bei Einwirkung des Sonnenlichts explodirt es unter Bildung von Salzsäure und Abscheidung von Kohlenruss. Ein Gemenge von Chlor und Methylwasserstoff zu gleichen

Maassen dem zerstreuten Lichte ausgesetzt explodirt nicht, sondern bildet neben anderen Produkten Chlormethyl C^2H^3Cl.

Bei weiter gehender Einwirkung entstehen Chloroform C^2HCl^3 und Chlorkohlenstoff C^2Cl^4; hierbei muss durch zugemengte Kohlensäure die Einwirkung des Chlors gemässigt werden.

Kohlensäure $= C^2O^4$, Schwefelkohlenstoff $= C^2S^4$ und Chlorkohlenstoff C^2Cl^4 können als Sumpfgas betrachtet werden, in denen H^4 durch O^4 oder S^4 oder Cl^4 ersetzt sind.

Chloroform.

Chloroformium.

Syn.: Formyltrichlorid. Éther hydrochlorique de méthylène bichloruré. (Regnault.)

Formel $C^2HCl^3 = C^2Cl^2,HCl = C^2HCl^2Cl$.

Aequivalent = 119,5.

Geschichtliches. Von Soubeiran 1831 und Liebig 1832 entdeckt, von Dumas 1834 seiner Zusammensetzung nach erkannt, von Simpson (um 1848) zuerst als Anaestheticum angewendet, d. h. als Mittel, Gefühllosigkeit zu erzeugen, oder das Empfindungsvermögen zu unterdrücken.

Bildung:

1) Nach Regnault. Bei Einwirkung des Chlorgases auf das Chlormethylgas C^2H^3Cl im Sonnenlicht entsteht ein tropfbarflüssiges Gemisch aus $C^2H^2Cl^2$ (einfach gechlortes Chlormethyl oder Methylglykolchlorid) und Chloroform C^2HCl^3 (zweifach gechlortes Chlormethyl C^2HCl^2Cl), welches bei reichlicherem Durchleiten von Chlorgas ohne Abkühlung fast ganz in Chloroform übergeht. Durch Rectification mit gewechselter Vorlage wird der Rest von $C^2H^2Cl^2$, welcher zuerst übergeht (da dessen Siedepunkt bei 30° C. liegt) beseitigt.

In einem Strome von wasserfreiem Chlorgas wiederholt destillirt, zersetzt sich das Chloroform in HCl und C^2Cl^4 (Zweifachchlorkohlenstff).

2) Nach Melsens. Wird eine Lösung des Zweifachchlorkohlenstoffs C^2Cl^4 in wässrigem Weingeist mit Kaliumamalgam versetzt, so findet Substitution des Chlors durch Wasserstoff statt, es entsteht Chlorkalium und neben und nacheinander die Verbindungen Chloroform C^2HCl^3, Methylglykolchlorid $C^2H^2Cl^2$, Chlormethyl C^2H^3Cl und Sumpfgas C^2H^4.

3) Zweifach Chlorkohlenstoff C^2Cl^4, mit Zink und verdünnter Schwefelsäure zusammengestellt, bildet in kurzer Zeit Chloroform, welches allmälig in $C^2H^2Cl^2$ übergeht (Geuther).

Es entsteht ferner Chloroform:

4) bei der Zersetzung des Holzgeists durch wässrigen Chlorkalk, welcher überschüssigen Kalk enthält (Dumas und Peligot);

5) bei der Zersetzung des Weingeists durch wässrigen Chlorkalk und überschüssigen Kalks sowie bei Einwirkung von Chlorgas auf weingeistige Kalilösung (Soubeiran);

6) bei Einwirkung von wässrigem Chlorkalk, nebst überschüssigem Kalk, auf Aceton (Liebig);

7) beim Zersetzen des Chlorals durch wässrige fixe Alkalien $C^4HCl^3O^2 = C^2O^2 + C^2HCl^3$ (Liebig);

8) bei'm Erhitzen von essigsaurem Kali mit Chlorkalk (Bonnet);

9) bei'm Kochen von Trichloressigsäure mit Ammoniak (Dumas) $C^4HCl^3O^4 + H^3N,HO = (H^4NO,2CO^2) + C^2HCl^3$.

Wendet man Kali statt Ammoniak an, so zerlegt sich das gebildete Chloroform weiter unter Bildung von Chlorkalium und ameisensaurem Kali.

10. Nach Chautard bildet sich Chloroform bei Einwirkung von Chlorkalk auf viele ätherische Oele (namentlich auf Terpentinöl, Pfefferminz-, Wachholder-, Copaiva-, Lavendel-, Citronen-, Bergamott-, Thymian-, Rauten-, Sadebaum-, Sternanis-, Esdragon- und Rosmarinöl).

Darstellung. 15 Theile alkalisch reagirender Chlorkalk, mit einem Gehalt von 22 bis 23 Procent wirksamen Chlor wird in der Destillirblase mit einem Gemisch aus 2 Theilen Weingeist von 0,845 spec. Gew. und 60 Theilen Wasser übergossen, einige Stunden stehen gelassen, dann erhitzt, bis Reaction eintritt. Alles Chloroform destillirt jetzt über, ohne dass weitere Einwirkung des Feuers nöthig ist, welches man vielmehr entfernt, um das Uebersteigen zu verhüten. Das Destillat wird mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und über concentrirte Schwefelsäure destillirt (Limpricht's Lehrb. der org. Chemie).

Eine Zusammenstellung der Darstellungsmethoden des Chloroforms findet sich in Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 72. S. 94—100.

Die obigen Verhältnisse stimmen mit Ramdohr's Angaben; 15 Pfund Chlorkalk von der angegebenen Stärke erzeugen aus Weingeist von 0,835 spec. Gew. gegen 1 Pfund Chloroform. Das rohe Chloroform zeigt 1,37 bis 1,453 spec. Gew., reagirt zuweilen sauer und wird durch Behandlung mit NaO,CO^2 entsäuert. Nach der Behandlung mit CaCl und HO,SO^3 rectificirt, zeigt es das spec. Gew. 1,49.

Es ist nicht gerathen, weniger Wasser zu nehmen als 4 Theile auf 1 Theil Chlorkalk, weil sonst die Masse sich sehr erhitzt und explodirt (Ramdohr).

Ein grösserer Weingeistzusatz, als 2 Unzen auf 1 Pfund Chlorkalk ist stets von Nachtheil; eben so nachtheilig wirken die weingeistigen Waschwässer, wenn man diese bei neuen Destillationen verwendet (Walz).

Meurer nimmt auf 1 Pfund Weingeist von 80 Procent 10 Pfund kräftigen Chlorkalk und 30 Pfund Wasser, bringt den Chlorkalk in die einen Eimer fassende Kupferblase, rührt ihn mit Wasser an, fügt den Weingeist zu, lässt bedeckt über Nacht stehen, am andern Morgen nochmals umrühren, mit dem zinnernen Kühlgeräth in Verbindung bringen und bei Holzfeuernng rasch überdestilliren. Das schwere Chloroform wird von der darüber schwimmenden Flüssigkeit getrennt, mit soviel Kalkmilch geschüttelt als nöthig ist, um das anhängenden Chlor zu entfernen, dann aus einer Glasretorte im Dampfapparate rectificirt. Aus 1 Pfund Weingeist erhielt Meurer im Mittel von 4 Versuchen 4 Unzen Chloroform. Ficinus bei 10 Versuchen, 5 bis 6 Unzen Chloroform aus 1 Pfund Weingeist.

Eigenschaften des Chloroforms.

Wasserhelles Oel von sehr angenehmen durchdringend ätherischen Geruch, süssem und feurigen Geschmack (schon bei'm Einathmen seines Dampfes empfindet man den süssen Geschmack im Gaumen) und hohem spec. Gew., daher in Wasser untersinkend.

Das spec. Gewicht desselben wird von Liebig = 1,480 bei 18° C., von Regnault = 1,491 bei 17° C. und von Gregory = 1,500 bei 15°,5 C. gesetzt. (Da ein Gemisch aus 60 Gew. Th. HO,SO^3 und 40 Gew. Th. Wasser ein spec. Gew. von 1,500 bei 15° C. besitzt, so muss das Chloroform in einem Gemisch aus

gleichen Theilen HO,SO^3 und Wasser, welches nur 1,400 spec. Gew. besitzt, untersinken, sonst ist es noch weingeisthaltig.)

Es siedet bei 60°,8 C. (Liebig), bei 61° C. (Regnault), bei Gegenwart von Wasser schon bei 57°,3 C. (Liebig).

Das Chloroform löst sich nur wenig im Wasser, ertheilt demselben aber seinen süssen Geschmack. Mit Weingeist mischt es sich in allen Verhältnissen; Wasser fällt es nur theilweise daraus und es bleibt eine sehr gewürzhafte süsse Mischung von wässrigem Weingeist mit Chloroform. Aether löst es leicht. In concentrirter Schwefelsäure ist es unlöslich. Es löst Phosphor, Schwefel, Jod (mit violetter Farbe, durch Kali wieder entziehbar), Santonin, Alkaloide, Harze, Cautschuc, Fette.

Anwendung. Das Chloroform besitzt in hohem Grade die Eigenschaft, in geringer Menge eingeathmet, für gewisse Zeit Bewusstlosigkeit und Gefühllosigkeit hervorzubringen und wird deshalb bei chirurgischen Operationen als schmerztödtendes Mittel mit dem grössten Erfolg angewendet.

Nach Simpson, welcher zuerst diese Beobachtung machte, bewirken 100 Tropfen davon, auf ein Taschentuch gegossen und vor den Mund eines kräftigen erwachsenen Menschen gebracht, so dass derselbe mit der Luft die Dämpfe des Chloroforms einathmen muss, in ½ bis 1 Minute den tiefsten Schlaf und Gefühllosigkeit in dem Grade, dass die schmerzhaftesten Operationen an seinem Körper vorgenommen werden können, ohne dass er davon die geringste Empfindung hat, noch bei'm Erwachen sich daran erinnert. Zahlreiche Beobachtungen Anderer haben diese Entdeckung zur Genüge bestätigt. (Handwörterbuch d. Ch. Bd. III. S. 188.)

Leider ist diese herrliche Eigenschaft mit Lebensgefahr für den Kranken verknüpft, sobald die Hand des Laien sich dieses Mittels unvorsichtig bedient; mancher Zahwehleidende hat mit seinem Leben dafür büssen müssen, dass er sich seiner Schmerzen durch Chloroform entledigen wollte.

Prüfung des Chloroforms.

Das Chloroform kann als Verunreinigungen enthalten: Wasser, Weingeist, Aldehyd, übelriechende ekelerregende brenzliche Oele (besonders das aus Holzgeist bereitete), schweflige Säure, Chlor, Salzsäure und Aethylenbichlorid $C^4H^4Cl^2$. Ein Gehalt an Wasser und Weingeist verringern das specifische Gewicht

des Chloroforms, welches nicht unter 1,48 sinken darf. Es muss in einem Gemisch gleicher Gewichtstheile concentrirter Schwefelsäure und Wasser untersinken (Soubeiran). Weingeistgehalt bewirkt auch, dass sich das Chloroform reichlicher im Wasser löst, als im reinen Zustande; dabei trübt sich die Mischung und wird opalisirend, was mit reinem Chloroform nicht der Fall ist (Mialhe). Mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, darf es sein Volumen nicht vermindern, sonst enthält es Weingeist (Kessler). Wird es dabei gelb oder braun, so kann es mit Aldehyd und schwerem Salzäther verunreinigt sein (Wackenroder).

Weingeisthaltiges Chloroform wird auf Zusatz von saurem chromsaurem Kali und concentrirter Schwefelsäure grün, das reine nicht (Cattel).

Auf ein reines Taschentuch gegossen und durch Schwenken desselben verdunsten gelassen, darf es nichts Riechendes und nichts Färbendes auf dem Tuche zurücklassen, sonst enthält es brenzliche Oele (Soubeiran, Mialhe, Gregory).

Das Chloroform muss auf einer Uhrschale ohne Rückstand zu lassen verdunsten. Es darf Lacmuspapier weder röthen noch bleichen, mit Silbersalpeterlösung geschüttelt, diese nicht trüben, mit concentrirter Schwefelsäure zu gleichem Volum geschüttelt, sich nicht färben (Geyer).

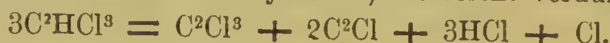
Reines Chloroform, auf concentrirte Schwefelsäure gegossen, zeigt eine convexe Berührungsfläche, unreines eine ebene (Gregory).

Mit weingeistiger Aetzkalilösung gemischt, darf es sich nicht erwärmen und kein Gas entwickeln. Ist ihm Aethylenbichlorid (Bichlorelayl) = $C^4H^4Cl^2$ beigemischt, so entweicht gasförmiges Monochloräthylen C^4H^3Cl (Wöhler und Geuther).

Dieses kann mit C^2O^2 gemengt sein, welches durch eine Zersetzung des Chlorforms entsteht (Geuther).

Von schwefliger Säure befreit man das Chloroform durch Schütteln mit gepulvertem Braunstein. Bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure darf keine solche angewendet werden, die salpetrige Säure enthält, da diese das Chloroform zersetzt. Auch eine zu lange Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure zersetzt das Chloroform unter Abscheidung von Chlor und Salzsäure (Dumas, Christison).

Das Chloroform lässt sich selbst mittelst Dochtes an der Luft nicht entzünden; sein Dampf, in die Weingeistflamme geleitet, brennt mit Rauch unter Entwickelung salzsaurer Dämpfe. Die Flamme einer Kerze färbt es grün. Bei'm Hindurchleiten seines Dampfes durch eine glühende Glasröhre zerlegt sich das Chloroform in freies Chlor, Salzsäure und die Chlorkohlenstoffe C^4Cl^6 oder C^4Cl^4 oder $C^{20}Cl^{10}$, je nach den Hitzgraden; gewöhnlich erscheint der gewürzhaft camphorartig riechende Anderthalb-Chlorkohlenstoff C^4Cl^6 in farblosen dendritischen Krystallen, die leicht verdunsten.



$$3C^2HCl^3 = C^2Cl^3 + 2C^2Cl + 3HCl + Cl.$$

(Der Körper C^2Cl^3 verdichtet sich zu C^4Cl^6 nnd der Körper C^2Cl zu $C^{20}Cl^{10}$.)

Bei'm Kochen mit ätzenden Alkalien an offener Luft zersetzt sich das Chloroform nur wenig; nach Geuther liefert es dabei etwas Kohlenoxydgas. In verschlossener Röhre mit Kalilauge erhitzt, liefert es Chlorkalium und ameisensaures Kali; weingeistiges Kali bewirkt dieselbe Zersetzung.

Bei Einwirkung des Chlorgases auf Chloroform im Sonnenlicht entsteht Zweifach-Chlorkohlenstoff $= C^2Cl^4 = C^2ClCl^3$.

Diese Verbindung bildet sich auch bei Einwirkung des Chlors auf Sumpfgas C^2H^4 oder auf Schwefelkohlenstoff C^2S^4.

Der Zweifach-Chlorkohlenstoff C^2Cl^4 erscheint als wasserhelles dünnes Oel von 1,56 bis 1,60 spec. Gew. und siedet bei 77 bis 78° C. Riecht angenehm gewürzhaft und verbrennt in der Weingeistflamme unter Abscheidung von Salzsäure.

Durch lebhaft rothglühende Röhren geleitet, die mit Glasstücken gefüllt sind, zerlegt er sich in Einfach-Chlorkohlenstoff C^4Cl^4 und freies Chlor. Bei schwächerer Rothgluht entsteht aus dem C^2Cl^4 Anderthalb-Chlorkohlenstoff C^4Cl^6.

Bei höherer Gluht entsteht Julins Chlorkohlenstoff C^4Cl^2 (nach Berthelot $= C^{20}Cl^{10}$).

Einfach-Chlorkohlenstoff $= C^4Cl^4$, entdeckt von Faraday 1821; erscheint als wasserhelles dünnes Oel von 1,612 spec. Gew. bei 20° C., noch bei — 18° C. flüssig, unlöslich im Wasser, löslich in Alkohol. Geht durch Chlor im Sonnenlicht in krystallisirbaren C^4Cl^6 über, durch Brom in $C^4Cl^4Br^2$. Zerlegt sich bei'm Glühen in $C^4Cl^2 + 2Cl$ oder in Kohle und Chlorgas. Unter Wasser mit Chlor behandelt liefert er C^4Cl^6 und Trichloressigsäure $C^4HCl^3O^4$.

Anderthalb-Chlorkohlenstoff $= C^4Cl^6$ (Carboneum trichloratum) bildet wasserhelle Krystalle des rhombischen Systems, oft federartig oder dendritisch vereinigt, von der Härte des Zuckers; spec. Gew. $=$ 2,00. Von stark gewürzhaftem camphorartigen Geruch, aber kaum merklichen Geschmack. Verdunstet an der Luft bei gelinder Wärme. Schmilzt bei 160° C., siedet bei 182° C., sublimirt krystallinisch. Kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether.

In der Weingeistflamme verbrennt er mit rother Flamme, unter Entwickelung von HCl; bei'm Entfernen aus der Flamme erlischt er.

Durch glühende Röhren geleitet zerfällt er in C^4Cl^4 und 2Cl.

Mit Kaliumamalgam und Wasser behandelt, liefert er Chlorkalium und essigsaures Kali.

Halbchlorkohlenstoff $= C^4Cl^2$ (Julin's Carbonchlorür); nach Berthelot $= C^{20}H^8Cl^2$, d. i. Naphtalinchlorid ($C^{20}H^8Cl^2$), dessen 8H durch 8Cl substituirt sind. Weisse zarte Nadeln von Seidenglanz, kalt fast geruchlos, erwärmt von eigenthümlichem Geruch; geschmacklos. Schon bei 120° C. ohne

Schmelzung in Nadeln sublimirbar. Schmelzpunkt und Siedepunkt erst zwischen 175 und 200° C.

Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die weingeistige Lösung desselben fällt nicht die Silberlösung. Verbrennt in der Kerzenflamme mit grünblauem Licht, verlischt aber bei Entfernung aus der Flamme.


Bromoform = C^2HBr^3 = C^2HBr^2,Br = C^2HBr,Br^2.

Entsteht bei Einwirkung von Brom nebst fixen Alkalien auf Holzgeist, Weingeist oder Aceton; bei Behandlung der wässrigen Aepfelsäure oder Citronensäure mit Brom; fast alle sogenannten indifferenten organischen Substanzen, mit wässrigem Brom destillirt, geben etwas Bromoform im Destillate.

Es bildet ein wasserhelles Oel von 2,13 spec. Gew. von äusserst angenehmen gewürzhaften Geruch und süssem Geschmack. Weniger flüchtig als Chloroform. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist. Mit Kalilauge erhitzt, zerlegt es sich in Bromkalium und ameisensaures Kali.


Jodoform oder Formyljodid = C^2HJ^3 = C^2HJ^3,J = C^2HJ,J^2.

Von Serullas 1822 entdeckt, von Dumas genauer untersucht.

Bildet sich bei Einwirkung von Jod, ätzendem oder kohlensauren Kali oder Natron, auch von Jod und Ammoniak auf wässrigen Holzgeist, oder Weingeist, oder Essigäther; ferner beim Erhitzen von Jod und wässrigem kohlensauren Kali mit Zucker, Gummi, Dextrin oder Proteinsubstanzen; bei Einwirkung von Jod auf Steinkohlengas, wobei zugleich Aethylenbijodid $C^4H^4J^2$ entsteht.

Eine merkwürdige Bildungsweise ist die von Serullas beobachtete beim Durchleiten von Wasser- und Joddampf durch in einer Porzellanröhre glühende Kohlen (analog der Bildung des Schwefelkohlenstoffs C^2SS^2 = C^2S^4).

Darstellung nach Filhol. Man versetzt die Lösung von 2 Theilen kryst. kohlensauren Natron in 10 Theilen Wasser mit 1 Theil Weingeist, erwärmt auf 60 bis 80° C., fügt 1 Theil Jod in kleinen Mengen zu, indem man jedesmal abwartet, bis es sich gelöst und die Flüssigkeit sich wieder entfärbt hat Gegen Ende der Operation krystallisirt bereits Jodoform, das man abfiltrirt.

Das noch warme Filtrat erhitzt man wieder auf 60—80° C., löst 2 Th. kohlensaures Natron darin auf und leitet rasch Chlorgas hindurch, unter beständigem Schütteln, damit das ausgeschiedene Jod sich gut vertheile. Das Jod muss während der ganzen Arbeit im Ueberschusse sein, dann bildet sich viel Jodoform. Man unterbricht die Einleitung von Chlor, sobald die Abscheidung von Jod nicht mehr zunimmt, wartet, bis die Flüssigkeit sich wieder entfärbt hat und sammelt das ausgeschiedene Jodoform auf einem Filter. Das Filtrat, mit Chlorgas behandelt, liefert noch etwas Jodoform.

Aus den Mutterlaugen lässt sich durch Abdampfen und Zusatz von Schwefelsäure und Salpetersäure das übrige Jod wieder gewinnen. Die Ausbeute an Jodoform beträgt 42 bis 50 Procent des angewandten Jods, während die Methoden von Clary (ohne Chloreinleiten) nur 12 bis 15 Procent, die von Bouchardat, bei welcher ätzendes Alkali ohne Chlor einzuleiten benutzt wird (L. Gmelin's Handbuch der Chem. Bd. 4. S. 265) nur 19 Procent Jodoform liefern.

Erklärung. Neben Jodoform entstehen Jodnatrium (bei Anwendung von Aetzalkali auch jodsaures Alkali), essigsaures und ameisensaures Alkali.

Durch das eingeleitete Chlor wird aus dem Jodnatrium das Jod wieder in Freiheit gesetzt und zur erneuten Wirkung auf den Weingeist fähig ge-

macht. Ein Ueberschuss von Alkali, verdünnter Weingeist und Erwärmung begünstigen die Bildung des Jodoforms.

Eigenschaften. Citronengelbe undurchsichtige Blättchen, perlglänzend, zart anzufühlen, zerreiblich. Von gewürzhaftem, safranartigen, hustenerregenden Geruch, in weingeistiger Lösung von süssem Geschmack, mit unangenehmen Nebengeschmack. Dem Jod ähnlich wirkend.

Verdunstet in der Luft allmälig, bei 100° C. rasch und ohne Zersetzung. Mit Wasser lässt es sich unzersetzt destilliren. Nicht merklich löslich in Wasser, wässrigen Alkalien und wässrigen Säuren, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, ätherischen und fetten Oelen. Wasser fällt es theilweise aus der alkohol. Lösung.

Es schmilzt zwischen 115 bis 120° C. Dabei verdampft ein Theil unzersetzt, ein Theil zersetzt sich in Joddampf, Jodwasserstoffsäure und glänzende Kohle. Durch Chlor wird es unter Bildung von Salzsäure, Chlorjod und öligen oder campherartigen Produkten zersetzt (weshalb bei seiner Darstellung Ueberschuss von Chlor sorgfältig zu vermeiden ist).

Mit Chlormetallen (z. B. mit HgCl, Calomel, Chlorblei oder Chlorzinn) destillirt liefert, das Jodoform das dem Chloroform ähnliche Chlorjodoform C^2HJCl^2.

Bei Einwirkung von Brom auf Jodoform entsteht Bromjodoform C^2HJBr^2, ein farbloses ätherisches Oel von sehr süssem Geschmack, das bei 0° C. zu spröden campherartigen Krystallen erstarrt.

Mit Kalilauge gekocht, verdampft etwas Jodoform, das übrige liefert Jodkalium und ameisensaures Kali.

Nitrochloroform = $C^2(NO^4)Cl^3$ oder Chlorpikrin ist ein schweres aromatisches Oel, welches bei Destillation der Pikrinsäure $C^{12}H^3(NO^4)^3O^2$ mit wässrigem Chlorkalk entsteht.

Nitroform = $C^2H(NO^4)^3$, eine farblose saure brennbare Flüssigkeit von sehr bitterem Geschmack; ist ein Zersetzungsprodukt des Knallquecksilbers.

Ameisensäure.

Acidum formicicum. Acide formique. Formic acid.

Syn.: Acidum formicarum. Acidum formicum. Formylsäure.

Formel des Hydrats = $C^2H^2O^4 = HO,C^2HO^3 = HO,C^2HO^2O$.

Aequivalent des Hydrats = 46.

Geschichtliches. Samuel Fischer destillirte (1670) zuerst die Ameisen; Marggraf, Arvidson und Oehrn, Hermbstädt und Richter untersuchten die Säure der Ameisen genauer; Suersen und Gehlen zeigten, dass sie eigenthümlicher Natur sei und Berzelius, Göbel, Döbereiner, Liebig und Pelouze lehrten ihre wichtigsten Verbindungsverhältnisse kennen (L. Gmelin).

Vorkommen. In den Ameisen, namentlich in Formica rufa, jedoch nicht in den Ameiseneiern. Im Giftorgan der

sionsraupe (Bombyx processionea), nach v. Gorup-Besanez. Im Schweiss, den Flüssigkeiten des Fleisches und der Milz (Schottin). In den Nadeln von Pinus Abies, reichlicher in den abgefallenen als in den frischgetrockneten grünen (Aschoff), in Wachholderbeeren (Derselbe). Im vermodernden Kiefernreisig (Redtenbacher), im käuflichen Terpentinöl (Wiggers, Weppen, Laurent), in den Brennhaaren gewisser Nesseln (v. Gorup-Besanez), im Safte von Sempervivum tectorum (Döbereiner), in manchen Mineralwässern (Pettenkofer), im Marienbader Mineralmoor (C. G. Lehmann) u. s. w.

Bildung. Bei der Oxydation des Holzgeists durch atmosphärische Luft, bei Gegenwart von Platin oder durch Salpetersäure; bei'm Erhitzen desselben mit Kalkkalihydrat.

Aus Chloroform, Bromoform und Jodoform durch Behandlung derselben mit Kalihydrat.

Aus Weingeist durch oxydirende Mittel, z. B. durch Braunstein und Schwefelsäure, kochende Salpetersäure, Einwirkung von Luft und Aetzkali.

Bei'm Kochen der Chloressigsäure mit überschüssigem Kali

$$KO,C^4Cl^3O^3 + 5KO + HO = 3KCl + KO,C^2HO^3 + 2KO,C^2O^4.$$

Bei'm Erhitzen des Kohlenoxydgases mit schwachbefeuchtetem Aetzkali in verschlossenen Gefässen (Berthelot).

Bei der trockenen Destillation der Oxalsäure; bei'm Erhitzen dieser Säure mit Glycerin, wobei letzteres keine Zersetzung erleidet.

Bei Einwirkung starker Mineralsäuren oder freier Alkalien auf Blausäure. $C^2HN + 4HO = H^4NO,C^2HO^3$.

Bei Oxydation des Terpentinöls durch wässrige Chromsäure.

Bei Destillation von Cellulose, Holz, Stärkemehl, Gummi, Zucker, Weinsäure mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, oder mit verdünnter Schwefelsäure ohne Braunstein.

Beim Destilliren von Leinöl mit conc. Schwefelsäure.

Beim Erhitzen von Leim oder Fibrin mit Chromsäure oder MnO^2 und verdünnter Schwefelsäure.

Nach H. Kolbe und R. Schmidt bildet sich ameisensaures Kali, wenn Kalium in einer mit lauwarmen Wasser abge-

Processperrten Kohlensäureatmosphäre dünn ausgebreitet 24 Stunden liegen gelassen wird.



$$2K + 2C^2O^4 + 2HO = KO,HO,C^2O^4 + KO,C^2HO^3.$$

Darstellung der wässrigen Ameisensäure.

1) Aus Ameisen, nach Berzelius.

Man destillirt die zerquetschten Ameisen mit Wasser, wobei ein Theil der Ameisensäure übergeht; den Rückstand in der Destillirblase presst man aus, digerirt $^1/_3$ der Pressflüssigkeit (worin neben Ameisensäure auch nichtflüchtige, organische Säuren vorhanden sind) mit Bleioxyd, die anderen $^2/_3$ mit kohlensaurem Kalk. Beide filtrirte Lösungen vermischt man miteinander, entfernt den entstandenen Niederschlag (Bleisalze der nichtflüchtigen Säuren), dampft das Filtrat ab und destillirt den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure. Das Destillat enthält verdünnte wässrige Ameisensäure. 70 Pfund Ameisen geben gegen 15 Unzen concentrirte Ameisensäure.

2) Aus Stärkemehl, nach Liebig.

Man mengt 1 Theil Stärkemehl mit 4 Theilen feingepulvertem Braunstein und 4 Theilen Wasser in einer Kupferblase, fügt unter Umrühren 4 Theile concentrirte Schwefelsäure hinzu, erhitzt bis die Masse sich aufbläht, setzt jetzt den Helm auf und destillirt bis $4^1/_2$ Theile Flüssigkeit übergegangen sind. Destillirt man aus einer Retorte, so nimmt man auf 1 Th. Stärke 3,7 Theile Braunstein, 3 Theile Wasser und 3 Theile HO,SO^3 und destillirt davon $3^1/_3$ Theil Flüssigkeit ab. Die Retorte muss wenigstens das zehnfache Volumen der darin befindlichen Mischung haben, wegen des starken Schäumens derselben.

Das milchig erscheinende, gewöhnlich auch schweflige Säure enthaltende Destillat wird mit kohlensaurem Kalk gesättigt, zuletzt mit Kalkmilch etwas übersättigt, das Filtrat zur Trockne abgedampft und 10 Theile dieses ameisensauren Kalks mit einem Gemisch aus 8 Theilen concentrirter Schwefelsäure und $1^1/_2$ Theilen Wasser aus einer Retorte destillirt.

Die so erhaltene Säure ist immer noch ziemlich wasserhaltig, doch würde bei Anwendung reiner concentrirter Schwefelsäure die Ameisensäure selbst zersetzt werden.

3) Aus Roggen, Weizen, Hafer oder Mais, nach Emmet.

Man erhitzt gleiche Volumen concentrirter Schwefelsäure, Wasser und Getreidekörner, den Mais grobgestossen, die übrigen unzerstossen in einer geräumigen Retorte zum Kochen, fügt, sobald die Masse durch und durch schwarz erscheint, noch 1 Volumen Wasser hinzu, destillirt 1 Volumen Flüssigkeit ab, wechselt die Vorlage, bringt abermals 1 Volumen Wasser auf den Retortenrückstand und zieht wieder 1 Volumen Flüssiges ab. Das erste Destillat ist reich an Ameisensäure, arm an SO^2, das zweite Destillat ist ärmer an ersterer, reicher an letzterer; durch kurzes Schütteln in der Kälte mit Bleihyperoxyd entfernt man die SO^2. Die Retorte braucht hier nur 5mal grösseres Volumen zu haben, als ihr Inhalt (Emmet).

Auch Sägespähne und Spreu lassen sich so zur Ameisensäuregewinnung benutzen (Stenhouse).

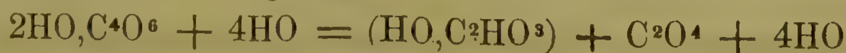
4) Aus Oxalsäure, nach Berthelot.

In eine geräumige Retorte bringt man 1 Kilogramm käufliche Oxalsäure, ebensoviel syrupartiges Glycerin und 200 Gramme Wasser, legt eine Vorlage an und erhitzt die Retorte sammt Inhalt vorsichtig auf 100° C. oder wenig darüber. Bald tritt lebhaftes Brausen von entwickeltem Kohlensäuregas ein. Nach 12 bis 15 Stunden ist alle Oxalsäure zersetzt, die Hälfte ihres Kohlenstoffs ist als Kohlensäure entwichen, die andere Hälfte desselben ist in Form von Ameisensäure bei'm Glycerin geblieben und nur ein kleiner Theil Ameisensäure findet sich im Destillate.

Man giesst ½ Liter Wasser in die Retorte, destillirt es über den Inhalt derselben ab, ersetzt das abdestillirte durch neues Wasser und destillirt, bis im Ganzen gegen 7 Liter Destillat erhalten worden sind; in ihnen ist alle gebildete Ameisensäure enthalten, während unzersetztes Glycerin in der Retorte geblieben ist, das auf's Neue mit 1 Kilogramm Oxalsäure zusammen destillirt werden kann u. s. f.

3 Kilogramme kryst. Oxalsäure $2HO,C^4O^6 + 4HO$ lieferten so gegen 1,05 Kilogramme Ameisensäure.

Nach der Gleichung



$$2HO,C^4O^6 + 4HO = (HO,C^2HO^3) + C^2O^4 + 4HO$$

hätten dieselben 1,09 Kilogramme Ameisensäure liefern müssen.

Die einzige Vorsichtsmassregel bei dieser Destillation ist, dass man die Temperatur des Gemisches aus Oxalsäure und Glycerin nicht zu sehr steigert, weil bei 200° C. die im Glycerin gelöste Ameisensäure wieder in Kohlenoxyd und Wasser zerfällt.

Darstellung des Ameisensäurehydrats HO,C^2HO^3, nach Liebig.

Man bringt gepulvertes in der Wärme getrocknetes ameisensaures Bleioxyd in eine lange, 4 bis 6 Linien weite Glasröhre, deren eines Ende in eine dünne, abwärts gekehrte und in eine kleine Vorlage gesenkte Spitze ausgezogen ist, leitet in das andere Ende der Röhre durch CaCl getrocknetes Schwefelwasserstoffgas bis zur völligen Zersetzung des Salzes, bewirkt durch gelindes Erwärmen der Röhre das Ueberdestilliren der Ameisensäure in die Vorlage und befreit die Säure durch einmaliges Aufkochen vom Schwefelwasserstoff. Ein zu starkes Erhitzen der Röhre muss vermieden werden, weil sonst die Ameisensäure durch knoblauchartig riechende schwefelhaltige Zersetzungsprodukte (nach Limpricht wahrscheinlich Thioformylsäure $C^2H^2O^2S^2$) verunreinigt wird.

Nach Bineau treibt man das HS-gas aus der Ameisensäure durch trockenes kohlensaures Gas aus, rectificirt die Säure und entfernt das zuerst Uebergehende, als noch HS-haltig. Die später folgende Säure ist rein. Nach Limpricht rectificirt man sie über etwas trocknes ameisensaures Bleioxyd.

Eigenschaften. Die Ameisensäure $C^2H^2O^4$ bildet bei — 1° C. glänzende Krystallblättchen, die bei + 1° C. zu einer wasserhellen dünnen Flüssigkeit schmelzen. Diese besitzt bei mittlerer Temperatur ein spec. Gew. von 1,2353, raucht schwach an der Luft, riecht durchdringend, stechend sauer und bewirkt auf einer weichen Stelle der Haut heftigen Schmerz und Bildung einer Brandblase. Die mit Wasser verdünnte Säure riecht stechend sauer und schmeckt rein sauer. Siedepunkt der reinen Säure 98°,5 C. (Liebig).

Mit Wasser vermischt sich die Säure ohne Wärmeentwickelung und gibt Gemische von geringerer Dichtigkeit als die reine Säure.

Das Gemisch aus $C^2H^2O^4 + HO$ zeigt ein spec. Gew. von 1,110 bei 10° C., ist bei — 15° C. noch flüssig, siedet bei 106° C., wirkt ebenso ätzend wie die reine Säure und lässt sich auch als Dampf wie diese entzünden; die Flamme ist mattblau.

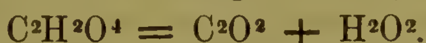
Platinschwamm und Platinmohr bewirken bei Luftzutritt die Oxydation der Ameisensäure zu C^2O^4 uhd Wasser; Salpetersäure und Jodsäure geben dieselben Produkte, die JO^5 unter Abscheidung von Jod.

Mit Quecksilberoxyd erwärmt, wird sie unter anfänglicher Abscheidung von glimmerartigen weissen Schuppen von ameisensaurem Quecksilberoxydul, die dann wieder verschwinden und metallisches Quecksilber zurücklassen, in Kohlensäure und Wasser verwandelt.

Salpetersaures Silberoxyd mit ameisensaurem Natron erhitzt, gibt metallisches Silber, während die Ameisensäure zu C^2O^4 und Wasser wird. Durch MnO^2 und verdünnte SO^3 wird die Ameisensäure ebenfalls zu C^2O^4 und Wasser oxidirt.

Chlor zersetzt die Ameisensäure unter Bildung von HCl und C^2O^4.

Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, zerfällt die Ameisensäure ohne alle Schwärzung in Kohlenoxyd und Wasser.



$$C^2H^2O^4 = C^2O^2 + H^2O^2.$$

Mit überschüssigem Aetzkali mässig erhitzt, zersetzt sich die Ameisensäure unter Wasserstoffentwickelung und hinterlässt oxalsaures Kali $2(KO,C^2HO^3) = 2KO,C^4O^6 + H^2$.

Ameisensaures Ammoniumoxyd $= H^4NO,C^2HO^3$ zersetzt sich bei'm Hindurchleiten seines Dampfes durch schwach glühende Röhren in Blausäure C^2HN und Wasser (4HO). Deshalb betrachtet man die Blausäure als Nitril der Ameisensäure.

Das Anhydrid der Ameisensäure hat man noch nicht dargestellt (es würde die Formel C^2HO^3,C^2HO^3 erhalten müssen, da das bekannte Essigsäureanhydrid $= C^4H^3O^3,C^4H^3O^3$ ist).

Auch das sauerstoffhaltige Radical C^2HO^2 der Ameisensäure (das heutige Formyl) ist so wenig isolirt, als das sauerstofffreie Radical C^2H (das alte Formyl), denn das Gas, welches man als C^2H ansah, ist jetzt als Acetylen C^4H^2 erkannt.

Mit den Basen bildet die Ameisensäure die ameisensauren Salze; sie ist eine stärkere Säure als die Essigsäure. Man löst die reinen Basen, oder ihre Hydrate oder ihre kohlensauren Salze in der verdünnten Ameisensäure und dampft zur Krystallisation ab. Alle ameisensauren Salze lösen sich im Wasser, am schwierigsten lösen sich das Quecksilberoxydulsalz und das

Bleisalz. Ameisensaures Natron = $NaO,C^2HO^3 + 2HO$ bedarf 2 Theile kalten Wassers zur Lösung, ameisensaurer Baryt = BaO,C^2HO^3 4 Theile, ameisensaurer Kalk 8 Theile, ameisensaure Talkerde = MgO,C^2HO^3 13 Theile, ameisensaures Zinkoxyd = $ZnO,C^2HO^3 + 2HO$ 24 Theile, ameisensaures Bleioxyd 36 Theile und ameisensaures Quecksilberoxydul 520 Theile kalten Wassers. Deshalb dienen Bleiessig und salpetersaures Quecksilberoxydul zur Erkennung der Ameisensäure und ihrer Salze. Bleiessig bewirkt in nicht zu verdünnten Lösungen der Ameisensäure beim Stehen eine Abscheidung lebhaft glänzender weisser Säulen von ameisensaurem Bleioxyd. Die gelbe Lösung des normalen Eisenchlorids gibt mit ameisensaurem Natron ein dunkelgelbrothes Gemisch, welches ameisensaures Eisenoxyd enthält.

Saure Salze der Ameisensäure kennt man nicht, wohl aber basische, z. B. basisches Bleisalz = $3PbO,C^2HO^3$ von alkalischer Reaction. Das neutrale Bleisalz = PbO,C^2HO^3 bildet süss schmeckende, dem Bleizucker ähnliche Säulen.

Das grünlichblaue Kupfersalz = $CuO,C^2HO^3 + 4HO$ krystallisirt in Formen des 2- und 1gliedrigen Systems, das basische Salz (ein Ameisensäure-Grünspahn) ist ein grünes schwer lösliches Pulver.

Ameisensaures Eisenoxyd = $Fe^2O^3,3C^2HO^3$ ist ein rothgelbes Pulver, löslich in Wasser.

Ameisensaures Quecksilberoxydul = Hg^2O,C^2HO^3 bildet perlglänzende schneeweisse mikroskopische Tafeln, die mit Wasser gekocht metallisches Quecksilber und Kohlensäure liefern.

Anwendung der Ameisensäure. Der über die Ameisen abdestillirte Weingeist ist als Spiritus formicarum officinell. Er verdankt seinen Geruch neben der vorhandenen Ameisensäure und dem Weingeist einer gewissen Menge ätherischen Ameisenöls. Man gewinnt ihn durch Aufgiessen von 4 Theilen rectificirtem Weingeist und 4 Theilen Wasser auf 2 Theile frische Ameisen und Abdestilliren von 4 Theilen Flüssigkeit aus kupferner Blase mit zinnernem Kühlgeräth. Er muss sauer reagiren, nach Ameisen riechen, mit Bleiessig vermischt Krystalle von ameisensaurem Bleioxyd geben und mit Wasser und Quecksilberoxyd gekocht dieses

zu Metall reduciren, wobei unter Aufbrausen Kohlensäure entweicht. Pharm. boruss. ed. VII. hat statt des Spirit. formicarum eine Tinctura formicarum aufgenommen.

II. Aethylalkohol und seine Abkömmlinge.

Weingeist.

Alcohol vini. Alcohol. Alcool.

Syn.: Aethylalkohol. Absoluter Alcohol. Alkohol absolutus. Aethyloxydhydrat. Aethylenbihydrat. Spiritus vini. Esprit de Vin.

Formel $C^4H^6O^2 = C^4H^5O,HO$. Aequivalent = 46.

Geschichtliches. Die Völker des Alterthums kannten gegohrene Getränke, namentlich den Wein und auch das Bier, verstanden aber nicht, den Alkohol daraus abzuscheiden.

Die Kunst des Destillirens scheint von den Aegyptern erfunden zu sein. Der Araber Albukases im 11. Jahrhundert n. Chr. erwähnt zuerst des Branntweins, gewonnen durch Destillation des Weins; von den Arabern lernten ihn die christlichen Alchemisten kennen. Thaddäus aus Florenz im 11. Jahrhundert rühmt die Arzneikräfte des Weingeists; Raimund Lull (im 13. Jahrh.) nennt ihn „ultima consolatio corporis humani" und lehrt ihn durch kohlensaures Kali theilweise entwässern. Den Namen aqua vitae ertheilte ihm Arnold Bachuone. Die Modenesen destillirten schon im 14. Jahrhundert den Branntwein aus Wein fabrikmässig und mit Anfang des 15. Jahrhunderts wurde er als berauschendes Getränk beliebt; dem neuentdeckten Amerika überbringt man das neuentdeckte Feuerwasser (aqua ardens).

Basilius Valentinus lehrte den Weingeist aus Bier gewinnen, Libavius aus Meth und aus Getreidemaische. Unter den mannigfaltigen Destillirapparaten zur Weingeistgewinnung ist der Pistorius'sche Brennapparat als vorzüglich zu nennen und unter den neueren Gewinnungsarten, die aus Kartoffeln und aus Cellulose hervorzuheben.

Lowitz entwässerte den Weingeist 1796 vollständig durch geglühtes kohlensaures Kali; Richter bediente sich zuerst hierzu des Chlorcalciums.

Baumé hatte schon 1770 den gebrannten Kalk dazu benutzt.

Sömmering concentrirte ihn durch Einbringen in eine feuchte Rinderblase, die dann zugebunden in freier Luft aufgehängt wurde. Das Wasser entweicht dabei durch die Blase und der Weingeist bleibt wasserfrei zurück.

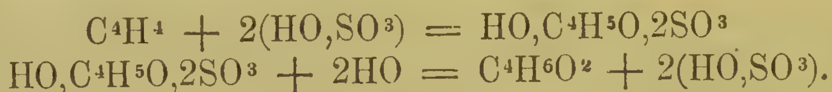
Lavoisier zeigte die Zusammensetzung des Alkohols aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, Saussure ermittelte zuerst die quantitative Zusammensetzung desselben, Dumas und Boullay u. A. untersuchten seine chémischen Verhältnisse.

Gilpin, Lowitz, Richter, Meissner, Tralles, Gay-Lussac u. A. haben Tabellen über den Alkoholgehalt und spec. Gew. der Gemische aus Weingeist und Wasser entworfen.

Berthelot und Pasteur stellten in neuester Zeit sorgfältige Untersuchungen über die Alkoholgährung an und Berthelot erzeugte den Alkohol zuerst aus seinen Elementen, indem er aus Kohlensäure Kohlenoxyd, aus diesem Ameisensäure und durch trockene Destillation des ameisensauren Baryts Aethylengas C^4H^4 darstellte, das er dann wie folgt mit 2HO vereinigte:

Bildung von Alkohol.

1) Der Weingeist bildet sich aus Aethylengas C^4H^4, wenn man dasselbe von concentrirter Schwefelsäure durch heftiges Schütteln absorbiren lässt und die gebildete Aetherschwefelsäure nach Zusatz von Wasser destillirt.



$$C^4H^4 + 2(HO,SO^3) = HO,C^4H^5O,2SO^3$$
$$HO,C^4H^5O,2SO^3 + 2HO = C^4H^6O^2 + 2(HO,SO^3).$$

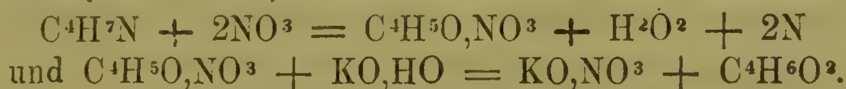
Die Identität des aus Aethylengas dargestellten Aethylalkohols mit dem durch Gährung entstandenen Weingeist ist unzweifelhaft; alle physikalischen und chemischen Eigenschaften beider Körper und ihrer Aether, sowie die Krystallformen der beiden ätherschwefelsauren Barytsalze sind absolut identisch (Berthelot, 1863).

2) Bei Behandlung des Aethylengases mit Bromwasserstoff bei 100° C. entsteht Bromäthyl C^4H^5Br, aus welchem durch Kochen mit Kalilauge Alkohol erhalten wird (Berthelot).

3) Cyanmethyl $C^2H^3C^2N$, aus Acetamid $C^4H^3O^2,H^2N$ durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure gewonnen, liefert mit Zink und verdünnter Schwefelsäure behandelt unter Aufnahme

von 4 Aequivalenten Wasserstoff Aethylamin $= C^4H^5,H^2N$ (Mendius).

Dieses liefert mit NO^3 behandelt Wasser, Stickgas und salpetrigsaures Aethyloxyd, woraus durch Kalilauge Alkohol gebildet wird (Hofmann).



$$C^4H^7N + 2NO^3 = C^4H^5O,NO^3 + H^2O^2 + 2N$$
$$\text{und } C^4H^5O,NO^3 + KO,HO = KO,NO^3 + C^4H^6O^2.$$

4) Durch Gährung aus Zucker $C^{12}H^{12}O^{12}$ (aus Traubenzucker, Stärkezucker, Malzzucker, Honigzucker, Cellulosezucker, umgewandeltem Rohrzucker, umgewandeltem Milchzucker, Inulinzucker, Fruchtzucker, Zucker aus der Spaltung vieler Bitterstoffe etc.) unter Einfluss der Hefenzellen bei Temperaturen über 4° C. und unter 30° C. in verdünnter wässriger Lösung entstehen Alkohol und Kohlensäure nach der Gleichung: $C^{12}H^{12}O^{12} = 2C^4H^6O^2 + 2C^2O^4$.

Nach Pasteur's Untersuchungen (1856—1859) ist diese Gleichung nur annähernd richtig, da durch den Einfluss der sich vermehrenden Hefenzellen eine gewisse Menge von Zucker zur Bildung ihrer Zellsubstanz und ihrer fetten Bestandtheile verbraucht wird, während neben Alkohol auch Glycerin und Bernsteinsäure in der gegohrenen Flüssigkeit auftreten. So lieferten 100 Gramme Rohrzucker mit einer Menge frischer Hefe, entsprechend 1,198 Grammen trockener Substanz, bei der Gährung neben Alkohol 3,640 Gramme Glycerin, 0,673 Gramme Bernsteinsäure, 1,633 Gramme Hefencellulose und unbestimmte extractartige Substanzen, in Summa 5,946 Procent organische Substanzen, verschieden vom Alkohol. Die Kohlensäure der Bernsteinsäure-Glyceringährung addirt sich der Kohlensäure der Alkoholgährung hinzu, allein die Gesammtmenge der bei dieser complexen Gährung auftretenden Kohlensäure ist geringer, als obiger Gleichung $C^{12}H^{12}O^{12} = 2C^2O^4$ etc. entspricht; die Gleichung $49C^{12}H^{11}O^{11}$ (Rohrzucker) $+ 109HO = 12C^8H^6O^8 + 72C^6H^8O^6 + 30C^2O^4$ verlangt aus 100 Theilen Rohrzucker 0,760 Gramme Bernsteinsäure, 3,607 Gramme Glycerin und 0,708 Gramme Kohlensäure.

Neben diesen Gährungen gehen Milchsäurebildung



$$(C^{12}H^{12}O^{12} = 2C^6H^6O^6)$$

Buttersäure- und Essigbildung, durch Säuerung der erzeugten Alkohole ($C^4H^6O^2 + 4O = C^4H^4O^4 + 2HO$), sowie Bildung eigenthümlicher Alkohole und Fuselöle vor sich, ohne dass man bis

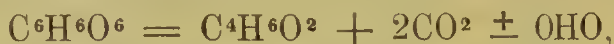
jetzt bestimmen konnte, unter welchen Umständen diese letzteren sich erzeugen. Die Aenderung der Fermente hat ohne Zweifel grossen Einfluss auf die Aenderung der Gährungsprodukte.

Nach Boedeker lässt sich die Bildung der Alkohole aus Zucker durch die allgemeine Gleichung versinnlichen:



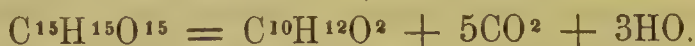
$$3C^mH^mO^m = C^{2m}H^{2m+2}O^2 + mCO^2 + (m-2)HO$$

z. B. für gemeinen Weingeist ist m = 2



$$C^6H^6O^6 = C^4H^6O^2 + 2CO^2 \pm 0HO,$$

für Amylalkohol $C^{10}H^{12}O^2$ ist m = 5



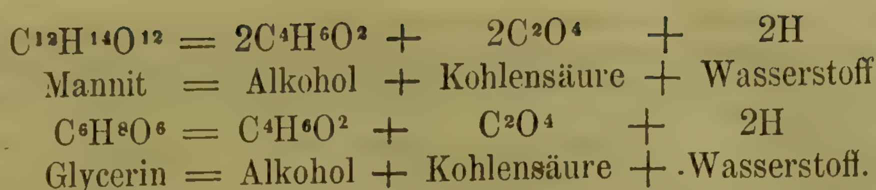
$$C^{15}H^{15}O^{15} = C^{10}H^{12}O^2 + 5CO^2 + 3HO.$$

Was für ein Alkohol sich bei der Gährung bilde, hängt hiernach von der Polymerisirung des Zuckers ab, ob 2, 3, 4, 5 oder 6mal $C^3H^3O^3$.

Propylalkohol, Butylalkohol, Amylalkohol und Capronalkol sind Begleiter des gewöhnlichen Alkohols.

5) Nach Berthelot lassen sich nicht nur Rohr-, Krümel-, Frucht- und Milchzucker, sondern auch Mannit, Glycerin, Dulcin, Sorbin, Stärkekleister und Gummi ohne Bierhefe in geistige Gährung bringen, sobald man sie mit Käse, Kreide und Wasser bei Temperaturen unter 50° C. mehre Wochen lang stehen lässt. Neben Alkohol und Kohlensäure entstehen dabei auch Milchsäure und Buttersäure. Anstatt des Käses können ähnliche thierische und auch pflanzliche Körper, wie Fibrin, Kleber, Eiweiss, Eigelb, Leim, getrocknete Bierhefe, Blut, thierische Gewebe als Gährungserreger und andere Basen anstatt Kalk zur Abstumpfung der gebildeten Säuren mit Erfolg benutzt werden.

100 Theile Mannit, 100 Theile Kreide, 1200 Theile Wasser und 20 Theile der stickstoffhaltigen Substanz z. B. Käse, bei Temperaturen von 50° C. bis herunter zu 10° C. liefern nach mehrwöchiger Einwirkung Alkohol, milchsauren Kalk etc. Dabei tritt keine Hefenbildung ein. Der Gährungserreger verliert dabei fast ganz seinen Stickstoff, der gasförmig mit der gebildeten Kohlensäure entweicht. Ohne Zusatz von säureabstumpfenden Mitteln, wie CaO,CO^2 und dergleichen gehen Mannit, Glycerin u. s. w. nicht in Alkoholgährung über. Zuweilen bildet sich aus ihnen ein direct gährungsfähiger Zucker, gewöhnlich aber gehen sie unmittelbar in Alkoholgährung über, wobei Wasserstoffgas und Kohlensäure entweichen.



$$C^{12}H^{14}O^{12} = 2C^4H^6O^2 + 2C^2O^4 + 2H$$
Mannit = Alkohol + Kohlensäure + Wasserstoff

$$C^6H^8O^6 = C^4H^6O^2 + C^2O^4 + 2H$$
Glycerin = Alkohol + Kohlensäure + Wasserstoff.

6) Bei der Gährung von Zucker mit viel mehr Hefe, als zur Zersetzung desselben in Alkohol und Kohlensäure nöthig ist (z. B. mit 50 bis 200 mal mehr Hefe als nöthig) geht auch nach völliger Zersetzung des Zuckers die Alkohol- und Kohlensäurebildung noch weiter vor sich, indem die Cellulose des einen Theiles der Hefe in Zucker und dieser durch den anderen Theil der Hefe in Alkohol und Kohlensäure zerlegt wird. So gaben z. B. 0,424 Gramme Candiszucker mit so viel frischer Hefe, dass ihre Trockensubstanz 10 Gramme betrug, und mit Wasser zur Gährung hingestellt, in Zeit von 2 Tagen 300 CC. Kohlensäuregas und über 0,6 Gramme Alkohol. Aber jene 0,424 Gramm Zucker allein hätten nicht mehr als 110 CC. Kohlensäuregas geben können (Pasteur, 1859).

Vorkommen des Alkohols

So wahrscheinlich das Vorkommen von Aethylverbindungen im Pflanzen- und Thierreich ist, so liegen doch noch keine sicheren Beobachtungen über das Vorkommen von wirklichem Alkohol in unveränderten Pflanzen- und Thiersäften vor und es beschränkt sich bis jetzt das Vorkommen desselben auf gegohrene organische Flüssigkeiten.

1) Im Traubenwein.

Der Saft reifer Weintrauben, der Most, enthält vor der Gährung: Wasser, Traubenzucker, Pectin, Gummi, Farbstoffe, Gerbsäuren, saures weinsaures Kali, weinsauren Kalk, Aepfelsäure und äpfelsauren Kalk, wohlriechendes flüchtiges Oel, Eiweiss und Pflanzenleim; die beiden letzteren liefern der bald nach dem Auspressen in dem Most auftretenden Hefe den Hauptbestandtheil.

Die Hülsen der Weinbeeren enthalten Cellulose, Pflanzenwachs (im Reif oder Hauch der Beeren), Chlorophyll, violetten extractiven Farbstoff, grünlichgelbes Harz.

Die Kämme enthalten Säuren, namentlich Gerbsäure etc.

Die Weintraubenkerne: Cellulose und Verdickungssubstanzen, Gerbsäure, fettes Oel.

Im fertigen Weine finden sich:

Wasser, Weingeist, Propyl- und Butylalkohol, Aldehyde, ätherische Oele, sogenannter Oenanthäther (nach A. Fischer und Fresenius ein Gemenge aus caprinsaurem und caprylsauren Aethyloxyd), Essigäther, Butteräther, saures weinsaures Kali (welches sich aus dem nach und nach alkoholreichwerdenden Weine als Weinstein absetzt, gefärbt durch veränderte Gerbsäuren und Farbstoffe), weinsaures Ammoniak, weinsaurer Kalk, weinsaures FeO, gelbe Farbstoffe (im Weisswein), rothe Farbstoffe (im Rothwein, Oenolin $C^{20}H^9O^9,HO$ nach Glenard), Traubenzucker, Fruchtzucker, Mannit, Gummi, Dextrin, Schleim, Pectin, Fette, Glycerin, Bernsteinsäure, geringe Mengen ge-

lösten Ferments, Kohlensäure, weinsaures Thonerde-Kali, schwefelsaures Kali, Chlornatrium, phosphorsaurer Kalk, freie Weinsäure, Traubensäure, Citronen-, Aepfel-, Milch-, Essig- und Gerbsäure und Salze derselben (Maumené Travail des vins. 1858).

Als Grenze der Weincultur in Europa nimmt man diejenigen Oertlichkeiten an, die eine mittlere Jahrestemperatur von 10--11° C., ferner während der Vegetationsperiode des Weinstocks (von Ende März bis October) eine Durchschnittstemperatur von 15° C. und während der Monate Juni, Juli und August eine solche von 18 bis 19° C. besitzen. Die Weinlese findet statt, sobald die Trauben ihre völlige Reife erlangt haben, oder in ungünstigen Jahren, sobald bei längerem Aufschub kein weiteres Reifen der Trauben zu erwarten steht. Sind in einem Weinberge früh- und spätreifende Weinsorten nebeneinander, so schadet dies bei gleichzeitigem Einsammeln beider Sorten ganz bestimmt der Güte des Weins.

Klima, Boden und Behandlung des Weinstocks und des Weins üben bedeutenden Einfluss auf das Produkt. In gewissen Gegenden, wo man gute Weine producirt, trennt man vor dem Keltern die Kämme von den Beeren, da die ersteren durch ihren Saft den Wein herber machen (Beerenwein).

Eine gewisse Menge von Gerbsäure ist jedoch der Güte des Weins günstig, weil durch dieselbe das aufgelöste Eiweiss und der Pflanzenleim abgeschieden werden und der Wein sich rascher klärt.

Den Most erhält man durch Zertreten oder Quetschen der Beeren in Kübeln, die über einem grossen Bottich aufgestellt sind, meistens in den Weinbergen selbst. Der getretene Wein wird ausgepresst (gekeltert) und der erhaltene Most in die Keller gebracht, um hier die weinige Gährung zu erleiden. Meistens lässt man die Gährung in grossen offenen Bottichen vor sich gehen; allein um Verflüchtigung von Alkohol und Bildung von Essigsäure zu vermeiden, ist es besser, dieselbe in Fässern mit weitem Spundloch verlaufen zu lassen. Ein Zusatz von Hefe ist nicht nöthig, da die eiweissartigen Stoffe des Traubensafts durch Berührung mit der Luft hinreichende Mengen von Ferment bilden. Sobald die Entwickelung von Kohlensäure, so wie die Abscheidung der Hefe als dicker Schaum auf der Oberfläche der Flüssigkeit nachgelassen hat, zieht man mittelst eines weiten Hahnes, der etwas über dem Boden des Fasses angebracht ist, den Wein auf andere Fässer, die wegen der noch fortdauernden langsamen Gährung, der Nachgährung, nicht völlig geschlossen sein dürfen, sondern im Zapfen des Spundlochs eine Oeffnung haben, durch welche die Kohlensäure entweichen kann.

Mögen die Trauben weiss, oder roth oder blau sein, so erhält man unter den angeführten Umständen einen weissen Wein, wenn nämlich der Most gleich nach dem Treten der Trauben von den Hülsen und Kämmen abgepresst wird. Um rothen Wein zu erzielen, lässt man den Most mit den Kämmen und Hülsen gähren und presst erst nachher die bei'm Abziehen des Weins zurückbleibenden Hülsen und Kämme aus. Die alkoholhaltige Flüssigkeit besitzt das Vermögen, die rothen Farbstoffe der Hülsen aufzulösen, welche Eigenschaft dem ungegohrenen Traubensaft abgeht.

Die Bereitung der moussirenden Weine, Schaumweine beruht darauf, den Wein vor beendigter Gährung in festverstopften Flaschen nachgähren zu lassen; die entstandene Kohlensäure ist dabei genöthigt, im Weine zurückzubleiben und sie ist es, welche bei'm Oeffnen der Flaschen einen Theil des Weines zu Schaum aufgelöst heraustreibt.

Die meisten spanischen Weine werden als Most auf gelindem Feuer eingekocht, dieser concentrirte Saft zu frischem Most gemischt und dann erst gähren gelassen; hierdurch erlangen sie ihre eigenthümliche Consistenz und Süssigkeit.

Weine von hohem Alkoholgehalt heissen starke, mit geringem schwache; solche mit hohem Gehalt an Trockensubstanz (sogen. Extract) schwere, mit niedrigem Extractgehalt leichte Weine.

Ein schwerer und zugleich starker Wein heisst feurig, ein leichter und starker Wein heisst geistig; ein schwerer und schwacher Wein ist fett oder voll und ein leichter und schwacher Wein mager, schaal, leer. In neuester Zeit empfiehlt man die phosphorsäurereichen Ungarweine als diätetische Mittel.

Der Alkoholgehalt der Rheinweine schwankt zwischen 9,5 bis 12,2 Vol. Procent oder 7,7 bis 9,86 Gew. Proc.; ihr Zuckergehalt zwischen 0,113 und 0,78 Proc.; ihr Extractgehalt zwischen 1,24 bis 3,24 Proc.; ihre Asche von 0,11 bis 0,28 Proc. und der Säuregehalt, ausgedrückt in KO, welches zur Sättigung nöthig war, von 0,35 bis 0,78 Proc. (Dietz, Ann. d. Ch. u. Ph. Bd. 90. S. 307).

Fresenius fand in einigen der vorzüglichsten Rheingauer Weine (1846er Hattenheimer, Markobrunner und Steinberger) 10,1 bis 11,1 Gew. Proc. Alkohol, 4,2 bis 10,6 Proc. Extract im Ganzen, davon 3,6 bis 8,6 Proc. wasserfreier Traubenzucker, 78,3 bis 85,1 Proc. Wasser und 0,42 bis 0,56 Proc. freie Säure (ebenfalls ausgedrückt in KO, welches sie sättigten).

Aechter Malagawein enthält nach Fr. Mayer 12,5 bis 16 Vol. Proc. Alkohol und 14,4 bis 18,7 Proc. Extract, davon 10 bis 14,7 Proc. kryst. Traubenzucker.

Xeres (Sherry) enthält nach Bence Jones 15,4 bis 24,7 Vol. Proc. absoluten Alkohol.

Aechter Tokayer enthält 9 Gew. Proc. Alkohol, 11 Proc. Zucker, 0,26 Proc. phosphorsaure Kalk- und Talkerde, 73 Proc. Wasser etc. (Ziureck, Arch d. Ph. Bd. 100. S. 155).

Als Krankheiten der Weine nennt Mulder (in seiner Chemie des Weins):

1) Das Umgehen, eine Veränderung des Farbstoffs der Rothweine, hervorgerufen durch Umwandlung des weinsauren Kalis in kohlensaures Kali (Zusatz von Weinsäure als Gegenmittel).

2) Das Langwerden, eine Umwandlung des Zuckers in Schleim, besonders bei süssen Weinen (Gerbsäure als Gegenmittel).

3) Das Bitterwerden, namentlich bei Burgunderweinen; soll auf der Bildung bitterer Aether (des weinsauren Amyloxyds und citronensauren Aethyloxyds) beruhen.

4) Das Sauerwerden, durch Umwandlung des Weingeists in Essigsäure (Zusatz von kohlensaurem Kali tilgt zwar die Säure, befördert aber die weitere Verderbniss des Weins. Weinsäurereichthum entfernt man nach Liebig durch Kali tartaricum.

5) Das Kahnigwerden beruht auf Schimmelbildung.

Prüfung des Weins. Auf Metallgehalt, namentlich auf Blei durch Schwefelwasserstoff in dem mit Salzsäure angesäuerten Wein, auf Farbstoffe (natürlicher Rothwein wird durch Bleiessig bläulichgrau gefällt, der mit Heidelbeeren gefärbte Wein graugrün, der mit Blauholz gefärbte dunkelblau); auf Alaun (durch Erhitzung zum Sieden, wobei ein weinrother Thonerdelack sich abscheidet, der geglüht Thonerde hinterlässt).

2) In anderen geistigen Getränken, so in Bier, Cider (Aepfel- und Birnwein), Zuckerrohrwein (Maguey, Pulque), Maiswein (Masato), Reiswein (Guaruzo), im Honigwein oder Meth, im Kumiss der Tartaren (aus Stutenmilch) u. s. w.

Das Bier (cerevisia) ist ein Getreidewein, vornehmlich aus Gerstenmalz, zuweilen auch aus Weizenmalz bereitet. Unter Malz versteht man ge-

keimtes und im Keimprocess unterbrochenes Getreide Geschieht diese Unterbrechung des Keimens durch Trocknen der gekeimten Körner an der Luft, so heisst das Malz Luftmalz, wendet man später zum völligen Austrocknen künstlich erhitzte Luft an, so nennt man es Darrmalz, die Trockenapparate selbst heissen Darren. Zum Zweck des Malzens müssen die Getreidekörner mit kaltem Wasser getränkt, eingequellt werden, darauf schichtet man sie in kühlen Räumen fusshoch auf und überlässt sie unter zeitweiligem Umschaufeln sich selbst. Nach einigen Tagen haben sich sowohl Blattfederchen als Würzelchen des Keims gehörig entwickelt; man breitet nun zur Tödtung der Keimpflänzchen die feuchten Körner in dünnen Schichten auf luftigem Boden aus und bringt das lufttrockene Malz auf die Darre. Zur Erzeugung farbiger Biere wird ein Theil des Malzes in Kaffetrommel ähnlichen Apparaten geröstet und bei'm Schroten (Zerquetschen) des übrigen Malzes diesem zugesetzt.

Die Getreidesamen enthalten neben den zelligen Gebilden (den Hülsen) als Hauptbestandtheile Stärkemehl, Eiweisssubstanzen (Kleber, Gliadin, Mucin etc.), Extractivstoffe und Salze, namentlich phosphorsaure Alkalien, Talkerde etc. Bei'm Keimen erleidet das Korn eine Auflockerung durch theilweise Umwandlung seiner Bestandtheile. Die Eiweisskörper gehen aus ihrer in Wasser unlöslichen Form in darin lösliche Stoffe über (lösliches gerinnbares Eiweiss, Diastase u. s. w.), das Stärkemehl wird aufgelockert, leichter in Zucker überführbar und theilweise in Krümelzucker umgewandelt. Der sich entwickelnde Keim verbraucht einen Theil des gebildeten Zuckers und löslich gewordenen Eiweisses zur Erzeugung seiner Zellen und liefert unter Sauerstoffaufnahme aus der umgebenden Luft eine gewisse Menge kohlensauren Gases; der Malzhaufen erwärmt sich in Folge dieser Oxydation bedeutend (oft von 10°C. bis 20°C. und darüber), weshalb er öfters umgeschaufelt und hierdurch abgekühlt werden muss, damit das Wachsen der Körner durch die zu hohe Temperatur nicht ungleich oder gar unterbrochen werde. Während die Reaction der Getreidesamen eine neutrale ist, erscheint bei'm Malz eine saure Reaction, die man von gebildeter Milchsäure und sauren phosphorsauren Salzen herleitet. Kaltes Wasser entzieht dem gekeimten Getreide (Malz) viel mehr lösliche Substanzen als dem ungekeimten. Behandelt man das geschrotete Malz mit Wasser von 60° C., so geht auch das in kaltem Wasser unlösliche aufgelockerte Stärkemehl in kurzer Zeit (in wenigen Stunden) in Lösung über; es ist durch einen veränderten Eiweisskörper, die sogenannte Diastase, in Dextrin und Zucker (Stärkezucker, Krümelzucker) umgewandelt. Die Erzeugung eines wässrigen süssen Malzauszugs behufs der Bierbereitung heisst Würzebereitung.

Die Erhaltung bei der Temperatur von 60° C. ist hierbei wesentlich, weil unterhalb derselben das Stärkemehl nur langsam und unvollständig, oberhalb derselben aber gar nicht in Zucker verwandelt wird. Man unterscheidet Infusions- und Decoctionsverfahren, je nachdem die Würze nur durch Aufguss oder auch durch theilweise Kochung des Malzes mit Wasser bereitet wird. Letztere Methode liefert dextrinreichere und haltbare Biere (bairische Biere).

Zur Vermehrung der Haltbarkeit und zur Kräftigung des Geschmacks kocht man die Würze kurze Zeit mit Hopfen. Vorher ist sie zur Entfernung des überschüssigen Wassers eingekocht und dabei von einer Menge gerinnbaren Eiweisses befreit worden.

Die gekochte und gehopfte Würze wird durch ein Sieb (den Hopfenseiher) geseiht und auf das Kühlschiff laufen gelassen, wo sie in flachen Schichten durch theilweise Verdunstung ihres Wassers und durch Schlangenkühlung rasch abgekühlt wird. Durch Zusatz von Hefe erleidet die Würze nun die geistige Gährung. Die Hefe besteht aus mikroskopisch-kleinen Zellen mit Cellulosehülle und einem zur Umsetzung äusserst geneigten Eiweisskörper

(Hefenproteïnsubstanz). Ihre Fortpflanzung geschieht vorzüglich in süssen Säften, also auch in der Bierwürze; als Produkte dieses Lebensprocesses treten Alkohol, Kohlensäure, Bernsteinsäure, Glycerin, Cellulose etc. auf. Man unterscheidet Oberhefe, welche bei 10 bis 20° C. eine raschere Alkoholgährung des Bieres hervorruft, aber ein weniger haltbares Bier liefert und Unterhefe, die bei 10° C. und darunter eine langsamere geistige Gährung bewirkt und haltbareres Bier erzeugt. Oberhefe kann in Unterhefe verwandelt werden, letztere nicht in Oberhefe (obergährige und untergährige Biere).

Die Obergährung lässt man in Fässern mit offenem Spundloch verlaufen, die Untergährung in offenen Bottichen. Das fertige Bier wird dann auf Fässer gezogen und in kühlen Kellern aufbewahrt (Lagerbierkeller).

Das fertige Bier enthält neben Wasser und Weingeist auch noch Dextrin (welches ihm die klebrige Beschaffenheit verleiht), mehr oder weniger Zucker, Bitterstoffe des Hopfens, Röstfarbstoffe, sehr wenig Eiweisssubstanzen, phosphorsaure Salze, aromatische Substanzen und Kohlensäure. Fehlt die letztere, so werden die Biere schaal. Die Reaction der besten Biere ist sauer von kleinen Mengen Milchsäure; Essigsäure findet sich nur in verdorbenen Bieren und geht bei der Destillation derselben mit dem Wasser und Weingeist über. Solche Destillate röthen dann Lacmuspapier. (Auch ein mit CO^2 gesättigter Weingeist röthet dasselbe.) Schädliche Zusätze anstatt des Hopfens lassen sich zuweilen durch Behandlung des Bieres mit Thierkohle nachweisen. Die letztere nimmt z. B. das Strychnin, viele Bitterstoffe, scharfe Stoffe u. s. w. in sich auf und gibt sie an kochenden Weingeist wieder ab.

Der Alkoholgehalt gewöhnlicher Biere, z. B. der Jenaer, beträgt gegen 3 Gewichtsprocent, die Gesammtmenge ihrer nicht flüchtigen Bestandtheile (sogenanntes Malzextract, Bierextract) gegen 4 Proc.; die freien Säuren durch kohlensaures Kali, welches sie sätttigt, ausgedrückt 0,1 bis 0,3 Proc.; die phosphorsaure Talkerde 0,01 bis 0,04 Proc.; das gerinnbare Eiweiss nur 0,005 bis 0,040 Proc. (H. Ludwig).

Cider (Aepfelwein oder Birnenwein). In den Aepfeln finden sich (nach von Fresenius und seinen Schülern angestellten Analysen) 6 bis 10 Proc. Zucker, 0,25 bis 0,5 Proc. Eiweissstoffe, 0,4 bis 1 Proc. freie Säuren, als Aepfelsäure ausgedrückt und 82 bis 86 Proc. Wasser; in den Birnen 7 bis 8 Proc. Zucker, 0,25 Proc. Eiweissstoffe, Spuren bis 0,1 Proc. freier Aepfelsäure und 83 bis 84 Proc. Wasser.

Zur Gewinnung des Ciders lässt man die vom Baume genommenen Aepfel oder Birnen noch einige Zeit liegen, damit sie nachreifen, wobei ihr Zuckergehalt sich vermehrt, zerreibt sie dann oder zerquetscht sie, lässt den Brei 12 Stunden lang in offenen Kübeln stehen, wodurch der Saft eine angenehm braungelbe Farbe bekommt, presst aus, wobei eiserne Pressen zu vermeiden sind, befeuchtet das Mark mit etwas Wasser, presst abermals, füllt den vereinigten Saft in Fässer mit weitem Spundloch und überlässt ihn im Keller bei 13 bis 14° C. der Gährung; diese beginnt nach 5 bis 6 Tagen und dauert mitunter einen Monat. Man zieht den Cider auf kleinere Fässer ab und lässt ihn in denselben nachgähren. Soll der Cider süss bleiben, so unterbricht man die Nachgährung durch Abfüllen auf kleinere Fässer oder auf Flaschen und Aufbewahrung im sehr kühlen Keller. In fest verschlossenen Flaschen wird der Cider mit der Zeit moussirend. 1000 Kilogramme Aepfel geben gegen 800 Liter guten Cider (Boussingault). Der Cider enthält gegen 4 bis 5 Vol.-Proc. Alkohol, viel Aepfelsäure und nach Berthelot auch etwas Mannit.

Meth (Honigwein). In Westpreussen und Polen als Getränk benutzt. Man löst Honig im Wasser, kocht auf, schäumt ab, setzt etwas Hefe (auch etwas Malzschrot) zu und lässt vergähren. Häufig setzt man dem Meth auch Gewürz zu oder Most von Aepfeln, Birnen, auch Bier, Wein etc.

Der Meth war der Nectar der alten skandinavischen Völker, den sie auch noch in ihrem Himmel aus den Schädeln ihrer Feinde zu trinken hofften.

Kumiss der Tartaren. Ein weingeist- und milchsäurehaltiges Getränk, durch Gährung aus Stutenmilch erhalten. Hier ist das veränderte Caseïn, welches den Milchzucker zuerst in Lactose, dann theilweise in Alkohol und Kohlensäure, theilweise in Milchsäure überführt.

Gewinnung des Weingeistes.

Als Materialien zur Weingeistbereitung dienen:

1) Weingeisthaltige Flüssigkeiten, z. B. wenig trinkbare oder sauer gewordene Weine (hieraus Franzbranntwein, Cognac, Sprit) und Weinhefen (Hefenbranntwein).

2) Zuckerhaltige Substanzen, z. B. der Saft des Zuckerrohrs, die Abfälle bei Bereitung des Zuckers aus dem Zuckerrohr, die Melasse (daraus der Rum); der Saft der Runkelrübe und der unkrystallisirbare Saft derselben; der Saft der Möhren, der Weinpalme (liefert gegohren den Palmwein oder Toddy); der Ahornsaft, Birkensaft, der Saft der Aepfel, Birnen, Pflaumen, Zwetschen (gibt Sliwowitza), Kirschen (Kirschwasser), Ebereschebeeren (von Sorbus aucuparia), Himbeeren, Johannis-, Heidelbeeren, Erdbeeren, Maulbeeren, Weinbeeren; die Rosinen, die ganz reifen Wachholderbeeren (daraus der Genèvre), die Enzianwurzeln; der Stärkesyrup, der Honig u. s. w.

3) Stärkmehlhaltige Substanzen, z. B. die Getreidesamen, namentlich Roggen (daraus der Kornbranntwein), Gerste, Weizen, Hafer, Reis (gibt den Arrak), Kastanien, Eicheln, vor allen aber die Kartoffeln (die im Mittel gegen 18 Proc. Stärkmehl, 75 Proc. Wasser und 7 Proc. Cellulose, Eiweiss, Extractivstoffe und Salze enthalten.

Die weingeisthaltigen Flüssigkeiten unterwirft man der Destillation und concentrirt das Destillat durch mehrmalige Rectification, wobei der stärkere Weingeist zuerst übergeht.

Die zuckerhaltigen Flüssigkeiten versetzt man mit Hefe und lässt sie bei Temperaturen von 15—20° C. gähren. Nach drei- bis viertägiger Gährung destillirt man von der weingaren Flüssigkeit den Weingeist ab.

Die stärkemehlhaltige Substanz wird zerkleinert (gemahlen, geschrotet, gequetscht) mit Gerstenmalz und Wasser bei 60° C. behandelt, wodurch ihr Stärkemehl in Zucker übergeht, dann, mit Hefe versetzt, gähren gelassen und vom gegohrenen Gute der Weingeist abdestillirt.

Aus cellulosehaltigen Pflanzenstoffen, z. B. aus Sägespähnen erhält man Weingeist durch Behandlung derselben mit

kalter concentrirter Schwefelsäure, wodurch die Cellulose in Dextrin übergeführt wird, Kochen der mit Wasser verdünnten sauren Lösung bis zur Umwandlung des Dextrins in Zucker, Abstumpfung der Säure mit kohlensaurem Kalk, Filtriren, Versetzen der zuckerhaltigen Flüssigkeit mit Hefe und Gährenlassen. Aus der gegohrenen Flüssigkeit wird der Weingeist durch Destillation gewonnen.

Früher geschah die Verstärkung des durch die erste Destillation der weingeisthaltigen Flüssigkeit erhaltenen Branntweins (Spiritus frumenti) durch abermalige Destillation (Rectification). Der so erhaltene rectificirte Weingeist (Spiritus vini rectificatus) wurde durch eine zweite Rectification in höchst rectificirten Weingeist (Spir. vini rectificatissimus) verwandelt. Jetzt geschieht die Destillation in complicirteren Apparaten (z. B. im Pistorius'schen Brennapparat) und liefert sogleich einen alkoholreichen Weingeist.

In dem Pistorius'schen Apparate wird die weingahre Meische in der kupfernen ersten Meischblase durch einströmenden Wasserdampf erhitzt, die Meische kommt zum Sieden und entwickelt ihren Weingeistgehalt mit vielem Wasserdampf. Dieses Dampfgemisch strömt in die kupferne zweite Meischblase, bringt den Inhalt derselben (ebenfalls weingahre Meische) zum Sieden und entwickelt daraus stärkeren Weingeist. Die Dämpfe desselben verbreiten sich um den kupfernen Vorwärmer (ein Gefäss, welches ebenfalls weingahre Meische enthält), erhitzen dessen Inhalt und kühlen sich selbst dabei soweit ab, dass sie in weiterstreichenden dampfförmigen stärkeren Weingeist und tropfbar-flüssig in den Lutterkasten niederfallendes wenig Weingeist haltendes Wasser zerlegt werden (Dephlegmator mit Lutterkasten und Vorwärmer). Der Dampf des stärkeren Weingeistes geht nun unter den mit Kühlwasser gefüllten Pistorius'schen Becken hinweg nach dem Kühlrohr im Kühlfass. Die Becken dienen abermals zur Verstärkung des Weingeistes. Der Lutter fliesst zurück in die Meischblasen, der vom Weingeist befreite Inhalt der letzteren wird ausgeleert und dient unter dem Namen Schlämpe als Viehfutter, sobald Getreide oder Kartoffeln zum Branntweinbrennen benutzt werden.

Die latente Wärme der zuerst entwickelten Dämpfe dient hier zur Rectification des Weingeistes, während in den Apparaten älterer Construction für jede Rectification durch gewöhnliches Heitzmaterial der Weingeist zum Destilliren gebracht werden musste. Auch die Kühlgeräthe sind mannichfaltig verbessert

worden; anstatt des alten Kühlfasses mit Schlangenrohr benutzt man die von Göttling, Liebig, von Babo und Anderen empfohlenen Abkühler, den Gedda'schen, den Schwarz'schen Kühler u. m. a.

Die Concentrirung des Weingeistes beruht auf der leichteren Flüchtigkeit desselben, wodurch stets eine Menge des weniger flüchtigen Wassers im Rückstande bleibt. Doch lässt sich der Weingeist durch blosse Rectification für sich nicht völlig entwässern, sondern höchstens auf eine Stärke von etwa 90 Volumprocent Alkoholgehalt bringen.

Von den ihn begleitenden Fuselölen wird der Weingeist durch einfache Rectification theilweise befreit, da die Fuselöle einen höheren Siedepunkt haben, als Weingeist und Wasser. Um ihn vollständig davon zu trennen, wird vor einer jedesmaligen Rectification nach Lüdersdorff eine Maceration des wässrigen Weingeistes mit frisch geglühter Holzkohle vorgenommen. Auch durch einen Zusatz von etwas Aetzkali lässt sich nach Göbel das Fuselöl zurückhalten, während der Weingeist rein überdestillirt. Schütteln mit fetten Oelen soll dem wässrigen Weingeist ebenfalls das Fuselöl entziehen. Eine Behandlung mit Chlorkalk (1 Th. desselben auf 700 Th. Branntwein) zerstört dasselbe nach Zeise ebenfalls; man destillirt nach 48stündiger Digestion. Solchem Weingeist müssen aber chlorhaltige Producte beigemengt sein.

Gewöhnlicher Branntwein hat ungefähr 0,94 spec. Gew. bei mittlerer Temperatur und enthält zwischen 40 bis 45 Volumprocent absoluten Alkohol.

Rectificirter Weingeist hat etwa 0,890 spec. Gew. mit 60 bis 70 Volumprocent Alkohol.

Höchst rectificirter Weingeist von 0,84 bis 0,82 spec. Gew. enthält 85 bis 90 Volumprocent Alkohol.

Unter Spiritus vini alcoholisatus versteht man gemeinhin einen durch trockne Pottasche oder trocknes essigsaures Kali möglichst entwässerten und rectificirten Weingeist von 0,81 bis 0,80 spec. Gew. mit 92 bis 95 Volumprocent absoluten Alkohol.

Der reine absolute Alkohol, von 0,7939 spec. Gew., bei $15^{0},55$ C. = 100 Volumprocent Alkohol, also völlig wasserfrei, wird auf folgende Weise gewonnen:

Man digerirt im Destillirgefässe gleiche Theile frisch geglühtes wasserfreies Chlorcalcium und Weingeist von 0,830 bis 0,835 unter Schütteln bis zur Lösung, giesst den hierbei übergegangenen Weingeist zurück und destillirt dann die Hälfte des Weingeistes

ab (Richter). Der Rückstand dient, um frischen Weingeist theilweise zu entwässern. Nach Graham destillirt man 4 Th. höchst rectificirten Weingeist mit 3 Th. Chlorcalcium, bis 3 Th. Alkohol übergegangen sind, destillirt diese (welche erst ein spec. Gew. von 0,80 besitzen) über 2¼ Th. frisches wasserfreies Chlorcalcium, und zwar so langsam, dass alle 2 Secunden 1 Tropfen fällt und bis 2 Th. absoluter Alkohol überdestillirt sind, von 0,794 spec. Gew., bei 15°,5 C. Auch arbeite man nur mit kleinen Mengen, weil bei grösseren sich aus dem am Boden stärker erhitzten Chlorcalcium wieder Wasser entwickelt. Aetzkalk ist zur Entwässerung des Weingeistes nicht empfehlenswerth, da der Kalkstaub mit übergerissen und das Destillat kalkhaltig und brenzlich riechend wird.

Der reine absolute Alkohol in einem verschlossenen Gläschen auf weiss gebrannten Kupfervitriol gegossen, darf denselben nicht bläuen.

Nach Riekher lässt sich auch durch Destillation von 2 Th. 90grädigem Weingeist mit 1 Gewichtstheil Chlorcalcium = CaCl + HO (mit 15 Proc. Wasser) noch absoluter Alkohol gewinnen; nur muss man vor der Destillation das Chlorcalcium durch Digestion völlig im Weingeist lösen und das Destillat in Fractionen auffangen; zuletzt geht wieder wasserhaltiger Weingeist über.

Eigenschaften des absoluten Alkohols.

Eine wasserhelle, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, bei gewöhnlicher Temperatur dünnflüssig, bei — 99° C. nach Mitchell ölartig dickflüssig, ohne jedoch zu erstarren. (Wasserhaltiger Weingeist von 0,820 spec. Gew. gefriert bei diesen durch Verdunstung von mit Aether gemengter fester Kohlensäure hervorgebrachten Kältegraden vollständig).

Von eigenthümlichem, erfrischenden, angenehm geistigen Geruch und brennend zusammenziehendem Geschmack.

Wirkt berauschend und muss als Gift betrachtet werden, weil er in Folge seiner grossen Anziehungskraft für das Wasser auch den lebenden Körpertheilen dasselbe entzieht und sie zum Absterben bringt.

Specifisches Gewicht des absoluten Alkohols

bei 20° C.	=	0,790	(Connel);
„ „	=	0,791	(Lowitz, Meissner);
„ „	=	0,792	(Richter);
„ 18° C.	=	0,7925	(Dumas und Boullay);
„ 17°,5 C.	=	0,793	(Meissner);
„ 16°,8 C.	=	0,7928	(Connel);

bei 15°,5 C. = 0,7938 (nach Connel);
„ 15°,55 C. oder 12°,44 R. oder 60° Fahrenh. = 0,7939 (nach Tralles) oder 0,793853 (nach L. Schrön's Correction der Zahlen von Tralles).

Diese spec. Gewichte beziehen sich sämmtlich auf Wasser, dessen spec. Gew. bei 4° C. = 1,000000 angenommen ist.

Wird hingegen mit Gay-Lussac das spec. Gew. des Wassers von 15° C. = 1,0000 gesetzt, so ist das spec. Gew. des absoluten Alkohols bei 15° C. = 0,7947. Diese Zahl liegt den Angaben der in Frankreich gesetzlich eingeführten Alkoholometer zum Grunde, während die Tralles'sche Zahl die Grundlage der in Preussen gesetzlich eingeführten Alkoholometer bildet.

Setzt man mit Delezenne Wasser von 0° C. = 1,00000, so ist das spec. Gew. des absoluten Alkohol von 0° C. = 0,81190.

Endlich nach Gouvenain, wenn Wasser von 10° R. = 1,0000, ist das spec. Gew. des absoluten Alkohols bei 10° R. = 0,8000, bei 0° R. = 0,8106, bei 15° R. = 0,7947 und bei 20° R. (25° C.) = 0,7894. Die Dampfdichte des absoluten Alkohols nach Gay-Lussac = 1,5945 (berechnet), 1,6133 (gefunden), während die Dampfdichte des Aethers = 2,5651 (berechnet), 2,586 (gefunden), die des Wasserdampfs = 0,6239 gefunden und die Dichtigkeit der atmosphärischen Luft = 1 gesetzt worden sind.

Der absolute Alkohol dehnt sich bei'm Erwärmen in weit stärkerem Grade aus und zieht sich bei'm Abkühlen in weit stärkerem Grade zusammen, als das Wasser; z. B. 1000 Maas absoluter Alkohol (tropfbar flüssiger) von 78° C. auf 4° C. abgekühlt, liefern 919 Maas absoluten Alkohol; dagegen 1000 Maas Wasser von 78° C. auf 4° C. abgekühlt, liefern 973 Maas Wasser. Für jeden Grad Celsius beträgt nach Tralles die Zusammenziehung des Weingeistes zwischen + 37° C. und — 26° C. 0,000846 vom Volumen des Weingeistes oder $^1/_{1182}$ Vol.

Siedepunkt des absoluten Alkohols:

76° C. bei 0,745 Meter Luftdruck (Dumas und Boullay);
77°,25 C. bei 26″ 7,8‴ pariser Barometerstand (Yelin);
78°,41 C. bei 0,760 Meter Luftdruck, d. i. bei Normalbarometerstand (Gay-Lussac);
78°,8 C. bei 27″ 9‴,1, wenn ein Platindraht eingetaucht ist, von welchem die Dampfblasen aufsteigen (Kopp).

Der absolute Alkohol ist vollkommen flüchtig, leicht entzündlich und verbrennt bei hinreichendem Sauerstoffzutritt vollständig

zu Kohlensäure und Wasser, ohne Absatz von Russ. Die Alkoholflamme besitzt starke Heitzkraft, aber geringes Leuchtvermögen. Der Alkohol leitet nicht die Electricität.

Gemische aus Alkohol und Wasser. Der absolute Alkohol zieht mit grosser Begierde Wasser an.

Bei'm Vermischen von absolutem Alkohol mit Wasser wird Wärme frei, in Folge einer Zusammenziehung der Mischung auf einen kleineren Raum. Die Zusammenziehung ist nach Verhältniss der Mischungsbestandtheile verschieden; die stärkste Contraction findet statt, wenn 54,25 Maasse absoluter Alkohol mit 49,528 Maassen Wasser gemischt werden; aus 54,25 + 49,528 = 103,778 Maassen vor der Vermischung entstehen genau 100 Maas wässriger Weingeist nach der Vermischung. Oder in Gewichtstheilen ausgedrückt:

aus 54,25 × 0,7947 = 43,112 Gew.-Th. absol. Alkohol und
49,528 × 1,0000 = 49,528 „ Wasser

entstehen 43,112 + 49,528 = 92,640 Gew.-Th. wässriger Weingeist, welcher in 100 Gew.-Th. enthält 46,54 Gew.-Th. absoluten Alkohol und 53,46 Gew.-Th. Wasser. Die Formel $C^4H^6O^2 + 6HO$ verlangt 46 Gew.-Proc. absoluten Alkohol und 54 Gew.-Proc. Wasser. Ein solcher sechsfach gewässerter Alkohol enthält im Wasser gerade so viel Wasserstoff, als im Alkohol, nämlich 6 Aeq. H. Das spec. Gew. einer solchen Mischung = 0,9270 (stärkster Branntwein).

Dreifach gewässerter Alkohol = $C^4H^6O^2 + 3HO$, mit 63,02 Gewichtsprocent absoluten Alkohol und 36,98 Gewichtsprocent Wasser, hat 0,888 spec. Gew. bei 17°,5 C. (70 Vol.-Proc. Alkohol).

Spiritus vini rectificatus der Pharm. gehört also hierher.

Zweifach gewässerter Alkohol = $C^4H^6O^2 + 2HO$ mit 71,88 Gew.-Proc. absoluten Alkohol und 28,12 Gew.-Proc. Wasser hat 0,866 spec. Gew. bei 17°,5 C. (78 Vol.-Proc. Alkohol). Vieler käuflicher Brennspiritus, sogenannter Sprit, hat diese Stärke.

Einfach gewässerter Alkohol = $C^4H^6O^2 + HO$ mit 83,64 Gew.-Proc. absoluten Alkohol und 16,36 Gew.-Proc. Wasser hat 0,838 spec. Gew. (88 Vol.-Proc. Alkohol). Der Spiritus vini rectificatissimus der Pharmacopöen gehört hierher.

Halb gewässerter Alkohol = $2C^4H^6O^2 + HO$ mit 91,09 Gew.-Proc. absoluten Alkohol und 8,91 Gew.-Proc. Wasser hat 0,817 spec. Gew. bei 17°,5 C. und enthält 93,6 Vol.-Proc. absoluten Alkohol.

Hierher gehört der auf's Höchste rectificirte Weingeist. Bei'm Verdampfen von 1 Volum = 1 Aeq. absoluten Alko-

hol verdampft gleichzeitig in demselben 1 Volum = 1 Aeq. einfach gewässerter Alkohol.

Der Weingeist, welchen Gilpin zu seinen Dichtigkeitsbestimmungen der wässrigen Weingeiste benutzte, die dann später Tralles zu seinen Rechnungen anwandte, enthält nach Tralles' Ermittelung 89,2 Gew.-Proc. absoluten Alkohol von 0,7939 spec. Gew. bei 15°,55 C., wenn Wasser von 4° C. = 1,0000 gesetzt wird. Er enthielt also 92,6 Vol.-Proc. Alkohol. Dieser Blagden-Gilpin'sche Normalweingeist von 92,6 Vol.-Proc. Alkoholgehalt zeigte das spec. Gew. = 0,825 bei 60° F.

Spiritus vini alcoholisatus, Phar. bor. ed. VI., durch Destillation eines Weingeistes von 0,833 bis 0,835 über trocknes essigsaures Kali bereitet, hat ein spec. Gew. von 0,810 bis 0,813 bei 17°,5 C. und hält gegen 92,5 Gew.-Proc. oder 95 Vol.-Proc. absoluten Alkohol.

Mit dem grösseren Wassergehalte steigt zwar der Siedepunkt des Weingeistes; aber Weingeist von 94 Vol.-Proc. Alkoholgehalt hat denselben Siedepunkt, wie absoluter Alkohol und Weingeist von 96 bis 99 Vol.-Proc. Alkoholgehalt zeigt sogar einen niedrigeren Siedepunkt als der absolute Alkohol (Yelin).

Nach Pohl siedet ein sehr wässriger Weingeist bei folgenden Graden des 100theiligen Thermometers:

Alkoholgehalt in Gew.-Proc.:	0	1	2	3	4	5	6
Siedepunkt:	100°,00	98,79	97,82	96,85	95,90	95,02	94°,21
Alkoholgehalt in Gew.-Proc.:	7	8	9	10	11	12	
Siedepunkt:	93,43	92,70	92,03	91,40	90,83	90,27 Grad C.	

Die Spannkraft der Weingeistdämpfe steigt mit ihrem Alkoholgehalte. Plücker fand für eine Temperatur von 99°,8 C.:

bei reinem Wasser die Spannung = 754,6 Mm. Quecksilbersäule,
bei Weingeist von 9,87 Gew.-Proc. Alk. = 1044,5 „ „
„ „ „ 25,08 „ „ = 1286,8 „ „
„ „ „ 42,84 „ „ = 1422,6 „ „
„ „ „ 64,08 „ „ = 1544,7 „ „
„ „ „ 100,00 „ „ = 1679,6 „ „

Das Vaporimeter von Geissler zur Bestimmung des Alkoholgehaltes des Weingeistes stützt sich auf diese verschiedene Spannkraft der Weingeistdämpfe von verschiedenem Alkoholgehalt.

Tabellen über die spec. Gew. der verschiedentlich gewässerten Weingeiste sind entworfen worden von Richter, Blagden-Gil-

pin, Delezenne und Meissner (nach Gewichtsprocenten des vorhandenen Alkohols), sowie von Gouvenain, Gay-Lussac, Meissner und Tralles (nach Volumprocenten des Alkohols). Sie sind vollständig aufgenommen im Artikel „Alkoholometrie" des Handwörterbuchs der Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler, Bd. I, S. 212—265.

Für schwächere Weingeiste ist eine treffliche Zusammenstellung des spec. Gew. und der entsprechenden Volum- und Gewichtsprocente herausgegeben worden von Dr. L. Schrön zu Jena, im Arch. der Pharm., Bd. LXII, 1850.

Rudberg's Tabelle

über die Zusammenziehung von Wasser und Weingeist bei ihrer Vermischung, nebst dem spec. Gew. der entstandenen Gemische.

100 Maasse Weingeist bei 15° C. enthalten Maasse		Zusammenziehung.	Spec. Gew. bei 15° C.	Differenz des spec. Gew.
Alkohol	Wasser			
100	0,00	0,00	0,7947	—
95	6,18	1,18	0,8168	+ 0,0221
90	11,94	1,94	0,8346	0,0178
85	17,47	2,47	0,8502	0,0156
80	22,87	2,87	0,8645	0,0143
75	28,19	3,19	0,8779	0,0134
70	33,44	3,44	0,8907	0,0128
65	38,615	3,615	0,9027	0,0120
60	43,73	3,73	0,9141	0,0114
55	48,77	3,77	0,9248	0,0107
54,250 *)	49.528	3,778	0,9270	0,0022
50	53,745	3,745	0,9348	0,0078
45	58,64	3,64	0,9440	0,0092
40	63,44	3,44	0,9523	0,0083
35	68,14	3,14	0,9595	0,0072
30	72,72	2,72	0,9656	0,0061
25	77,24	2,24	0,9711	0,0055
20	81,72	1,72	0,9761	0,0050
15	86,20	1,20	0,9812	0,0051
10	90,72	0,72	0,9867	0,0055
5	95,31	0,31	0,9928	0,0061
0	100,00	0,00	1,0000	0,0072

*) Stärkste Contraction zwischen Wasser und Alkohol.

Die Rudberg'sche Tabelle dient unter anderm zur Berechnung der Mengen von Wasser oder wässrigem Weingeist, welche zur Verdünnung stärkeren Weingeistes nöthig sind, um denselben auf einen bestimmten Alkoholgehalt zu bringen.

Verdünnung eines stärkeren Weingeistes durch Wasser.

Hierzu dient die Gleichung: $x = \left(\frac{a v''}{a''}\right) - v.$

In derselben ist

- a = dem Alkoholgehalt in Volumen von 100 Maassen des gegebenen stärkeren Weingeistes;
- v = dem Wassergehalte desselben Weingeistes;
- a'' = dem Alkoholgehalte von 100 Maassen des gewünschten schwächeren Weingeistes;
- v'' = dem Wassergehalte desselben Weingeistes; endlich
- x = dem zur Verdünnung von 100 Maassen des gegebenen stärkeren Weingeistes nöthigen Maassen Wasser.

Verdünnung eines stärkeren Weingeistes durch schwächeren zu Weingeist von mittler Stärke.

Hierzu dient die Gleichung: $x = \frac{100 A}{B}.$

Hierin ist:

- A = dem zu 100 Maassen des gegebenen stärkeren Weingeistes zu mischenden Wasser, welches nöthig ist, um Weingeist von der gewünschten mittleren Stärke zu bilden;
- B = dem in 100 Maassen des gegebenen schwächeren Weingeistes überschüssig vorhandenen Wasser, das zur Verdünnung des stärkeren Weingeistes verwendbar bleibt;
- x = den Maassen des gegebenen schwächeren Weingeistes, die zur Verdünnung von 100 Maasen stärkeren Weingeistes nöthig sind.

A erfährt man durch die Gleichung: $A = \left(\frac{a v'''}{a'''}\right) - v,$

worin

- a = dem Alkoholgehalt nach Volumen in 100 Maassen des gegebenen stärkeren Weingeistes;
- v = dem Wassergehalte desselben;

$a''' =$ dem Alkoholgehalte in 100 Maassen des gewünschten Weingeistes von mittlerer Stärke und
$v''' =$ dem Wassergehalte desselben.

B erfährt man durch die Gleichung: $B = v'' - \left(\frac{a''v'''}{a'''}\right)$,

worin $a'' =$ dem Alkoholgehalt nach Volumen in 100 Maassen des gegebenen schwächeren Weingeistes;
$v'' =$ dem Wassergehalte desselben und
a''' und v''' dieselbe Bedeutung wie in der ersten Gleichung haben, nämlich Gehalt an Alkohol und Wasser des Weingeistes von mittler Stärke.

Die Gleichung: $x = \frac{100\,A}{B}$ kann nun auch so geschrieben werden:

$$x = \frac{100\left[\left(\frac{a\,v'''}{a'''}\right) - v\right]}{v'' - \left(\frac{a''\,v'''}{a'''}\right)}.$$

Um solche Rechnungen zu ersparen, hat man eigene Vermischungstabellen zusammengestellt, z. B. in dem oben schon citirten Artikel „Alkoholometrie" im Handwörterbuch d. Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler.

Ebendaselbst finden sich Tabellen, welche die verschiedenen specifischen Gewichte derselben wässrigen Weingeiste bei verschiedenen Temperaturen angegeben, sowie Mittheilungen übcr die Construction der Alkoholometer.

Im gewöhnlichen Leben wird der Alkohol und der gewässerte Weingeist gemessen und der Gehalt an absolutem Alkohol in Volumprocenten angegeben. Um diese in Gewichtsprocente (x) umzuwandeln, dient die Gleichung:

$x = \frac{vs}{S}$, worin

$s =$ dem spec. Gew. des absoluten Alkohols ($= 0{,}7939$ bei $15^{0}{,}55$ C. nach Tralles);
$v =$ den Volumprocenten absoluten Alkohols im gegebenen Weingeist und
$S =$ dem spec. Gew. des letzteren.

Diese Gleichung ergibt sich aus folgender Betrachtung:

Es sei $P =$ dem absoluten Gewicht von 100 Maassen wässrigen Weingeistes (dasselbe muss immer geringer sein,

als 100 Gramme für 100 C.C. wässrigen Weingeist, da ja dieser spec. leichter ist als Wasser, und 100 C.C. Wasser nur 100 Gramme wiegen); ferner

p = dem absoluten Gewicht des absoluten Alkohols in 100 Maassen des wässsrigen Weingeistes;

V = dem Volum dieses wässrigen Weingeistes, welches in unserem Falle immer = 100 Maassen ist, also V = 100;

v, s und S bedeuten dasselbe wie oben;

so ist $P = VS = 100\,S$ und

$p = vs = v \cdot 0{,}7939$

und aus der Proportion $P : p = 100 : x$

oder $VS : vs = 100 : x$,

oder $100\,S : vs = 100 : x$,

folgt $x = \frac{100\,vs}{100\,S} = \frac{vs}{S}$.

Beispiel. Weingeist von 80 Vol.-Proc. Alkoholgehalt hat 0,8645 spec. Gew. (siehe Rudberg's Tabelle, S. 113), das spec. Gew. des absol. Alkohols = 0,7939; also

$$x = \frac{vs}{S} = \frac{80 \cdot 0{,}7939}{0{,}8645} = 73{,}5 \text{ Gew.-Proc. absol. Alkohol,} = 80 \text{ Vol.-Proc. desselben.}$$

Aus der Gleichung: $x = \frac{vs}{S}$ folgt auch $v = \frac{xS}{s}$, d. h. man erfährt die Volumprocente an absolutem Alkohol durch Multiplication der Gewichtsprocente an absolutem Alkohol mit dem spec. Gew. des wässrigen Weingeistes und Division des Productes durch das spec. Gew. des absoluten Alkohols.

Die quantitative Bestimmung des Weingeistes in Flüssigkeiten, wie Wein, Bier, Liqueuren etc. geschieht am besten durch Destillation bestimmter Gewichtsmengen derselben, bis aller Weingeist übergegangen und Ermittelung des absoluten und des spec. Gew. des Destillats, unter genauer Berücksichtigung der Temperaturen des Wassers und wässrigen Weingeistes. Aus dem ermittelten spec. Gew. ergibt sich der Gehalt des Weingeistes an Alkohol. Obgleich für Biere besondere Proben ausgesonnen wurden, z. B. die sacharometrische Bierprobe von Balling, die hallymetrische Bierprobe von Fuchs etc. (siehe Otto's Lehrb. der rat. Praxis der landwirthschaftl. Gewerbe), so ist die Ermittelung des Alkoholgehalts aus dem spec. Gewichte des Destillats genauer und deshalb vorzuziehen.

Prüfung des Weingeistes. Die Stärke desselben ermittelt man durch Bestimmung des spec. Gew. oder mittelst des Alkoholometers. Der Weingeist muss farblos sein und darf bei'm Verdunsten nicht eine Spur von Rückstand lassen. Fuselgehalt erkennt man entweder an dem Geruch des Verdunstungsrückstandes oder durch Zusatz von etwas Aetzkali, Eindunsten auf ein kleines Volumen und Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, welche den Fuselgeruch entwickeln wird.

Anwendung. Der absolute Alkohol wird in der Pharmacie weniger gebraucht, als die mehr oder weniger wasserhaltigen Weingeiste, letztere besonders zur Bereitung der Tincturen, Spirituosen, Aether und weingeistigen Extracte. Auch als Brennmaterial ist der Weingeist wichtig, obgleich derselbe hierzu jetzt häufig durch Gas ersetzt wird.

Weingeistige Lösungen.

Wie das Wasser, so verschluckt auch der Weingeist Gase und absorbirt dieselben häufig in reichlicherem Maasse, als das Wasser es vermag (z. B. Sumpfgas). Der absolute Alkohol löst etwas Schwefel; Weingeist von 0,824 spec. Gew. löst davon bei'm Kochen nur 1/600 (Tinctura sulphuris der Homöopathen).

Phosphor braucht 320 Th. kalten und 240 Th. warmen Weingeistes von 0,799 spec. Gew. zur Lösung.

Jod löst sich schnell und reichlich in Weingeist zu dunkelrothbrauner, flüchtiger Tinctur, aus welcher Wasser Jod abscheidet.

Mit der Zeit, besonders bei Einwirkung von Licht und Luft, bei Aufbewahrung in nur theilweise gefüllten Gläsern, zersetzt sich die Jodtinctur theilweise unter Bildung von Jodäthyl, Jodwasserstoff, aldehydartigen Körpern etc.

Mit Wasser verdünnt und mit feinzertheiltem metallischen Kupfer geschüttelt, wird ihr alles freie Jod entzogen und nur Jodwasserstoff, Jodäthyl und andere jodhaltige organische Verbindungen bleiben gelöst (Herzog).

Die preuss. Pharmacopöe ed. VII. lässt 1 Gew.-Th. Jod in 10 Gew.-Th. Spirit. vini rectificatiss. zur Tinct. Jodi auflösen.

Metalle als solche sind unlöslich im Alkohol; Kalium und Natrium entwickeln Wasserstoffgas aus demselben und geben Verbindungen von Aetherkali oder Aethernatron, die mit Wasser zu Alkalihydrat und Weingeist zerfallen.

Chlorgas auf Weingeist einwirkend, entzieht ihm nach und nach immer mehr Wasserstoff, welcher einem Theile nach durch Chlor substituirt wird; es entstehen dabei durch gleichzeitige Wasserzersetzung neben Salzsäure auch Oxydationsprodukte des Alkohols, nämlich Aldehyd, Acetal, Essigsäure, Essigäther; unter den Chlorverbindungen finden sich Chloräthyl, schwere Salznaphta und Chloral. Aehnlich wirkt das Brom.

Die starken Säuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Salzsäure wirken ätherbildend auf den Alkohol; selbst schwache Säuren, wie die Borsäure, vermögen zuweilen mit ihm Aether zu bilden. Die alkoholische Borsäurelösung brennt mit schön grüner Flamme.

Concentrirte Salpetersäure mit Weingeist gemischt, zersetzt denselben unter Bildung des ätherischen Salpetergases, eines Gemenges von N, NO, NO^2, NO^4, HO, CO^2, C^2HN, Aldehyd, Essigsäure, Essigäther, Ameisensäure, Ameisenäther und salpetrigsaurem Aethyloxyd, während in der Retorte Oxalsäure, Glycolsäure etc. hinterbleiben.

Bei hinreichendem Wassergehalt mischen sich auch starke Säuren mit Alkohol ohne gegenseitige Zersetzung.

1 Gew.-Th. Ammoniakgas wird von 3 Gew.-Th. Weingeist von 0,834 spec. Gew. verschluckt (Boullay); oder 50 Volume Ammoniakgas von 1 Volumen Weingeist von 0,829. Bei gelinder Erwärmung entweicht das Gas wieder.

Weingeistige Ammoniakflüssigkeit.

Liquor Ammonii vinosus. Liqueur d'Ammoniaque vineuse. Ammoniated Alkohol.

Syn.: Spiritus salis ammoniaci vinosus. Spiritus Ammoniae. Weiniger Salmiakgeist.

Darstellung. Die ursprüngliche Vorschrift lässt in höchst rectificirten Weingeist so lange Ammoniakgas (siehe dieses) leiten, als derselbe noch davon aufnimmt. Jetzt wird die Flüssigkeit nach den meisten Pharmacopöen durch Vermischen von 1 Th. wässriger Ammoniakflüssigkeit mit 2 Th. höchst rectificirten Weingeist bereitet. Der letztere muss besonders rein und darf nicht in Fässern aufbewahrt worden sein, weil sonst wegen Gerbsäuregehalts die Mischung eine bräunliche Farbe annimmt.

Pharm. bor. ed. VI. lässt den Spiritus Ammoniaci caustici Dzondii durch Einleiten des Ammoniakgases in Spirit. vini rectificatissimus, der durch wiederholte Destillation auf das spec. Gew. von 0,828 gebracht ist, bereiten. Auf 5 Pfund frisch gebrannten, gepulverten Aetzkalk kommen 2 Pfund trockenster gepulverter Salmiak, die, rasch gemischt, in den Entwickelungsapparat gegeben werden. Der Gasentwickelungsapparat ist wie bei Bereitung des wässrigen Salmiakgeistes construirt, in die Waschflasche kommen aber 4 Unzen Spiritus vini rectificatissimus und in die Absorptionsflasche 4 Pfund des genannten frisch rectificirten Weingeistes von 0,828. Anfangs wird gelinde, später stark gefeuert, um alles Ammoniakgas auszutreiben. Das Absorptionsgefäss muss gut gekühlt werden. Spec. Gew. des Präparats 0,808 bis 0,810. Soll 10 Proc. wasserfreies Ammoniak enthalten und farblos, klar, vom stärksten Ammoniak- und Weingeistgeruch sein; Theorie wie bei Liq. ammonii caust.

Weingeistige Kalilösung.

Syn.: Kalitinctur. Tinctura Kalina. Teincture alkaline. Scharfe Spiessglanztinctur. Tinct. antimonii acris. Weinsteinsalztinctur. Tinctura salis tartari.

Geschichtliches. Schon Basilius Valentinus wusste eine Kalitinctur auf etwas umständliche Weise zu bereiten, statt welcher das jetzt hier und da noch gebräuchliche Präparat eingeführt wurde.

Darstellung. 1 Th. geschmolzenes Aetzkali wird in einem Kolben mit 6 Th. höchst rectificirten Weingeist so lange digerirt, bis sich nichts mehr auflöst. Die durch Absetzenlassen geklärte Flüssigkeit wird in wohl zu verschliessenden Gläsern aufbewahrt.

Eigenschaften. Die Kalitinctur ist eine hellbräunliche Flüssigkeit, welche mit der Zeit immer mehr nachdunkelt, ätzend scharf schmeckt und giftig wirkt.

Erklärung. Kalihydrat löst sich reichlich in starkem Weingeist zu einer anfangs farblosen, später gelb, endlich rothbraun sich färbenden Flüssigkeit. Diese Färbung rührt von einer Bildung von Aldehydharz her, welches ausserdem noch von gebildeter Essigsäure und Ameisensäure begleitet ist. Die Hauptmasse des

gelösten Kalis ist aber immerhin als ätzendes und innerlich giftig wirkendes Kalihydrat vorhanden, weshalb man die Tinct. kalina sehr vorsichtig zu verwahren hat, umsomehr, als ihr geistiger Geruch zum Genuss einladen könnte.

Natronhydrat löst sich ebenfalls leicht im Weingeist, Lithionhydrat und Strontianhydrat nur sehr wenig; Barythydrat löst sich in 150 bis 200 Th. kochenden Weingeistes; Kalk und Talkerde werden nur spurenweise davon aufgenommen, die reinen Erden gar nicht. Der Weingeist löst überhaupt nur solche Metalloxyde, die einen ausgeprägt alkalischen oder sauren Charakter haben. So z. B. lösen sich Arsensäure und arsenige Säure darin, erstere reichlicher als letztere.

Der Alkohol löst reichlich Schwefelammonium und Schwefelkohlenstoff, sparsamer Schwefelkalium und Schwefelnatrium. Er löst eine Anzahl von Jod- und Bromverbindungen, auch Fluorverbindungen und eine noch grössere Zahl von Chlorverbindungen, namentlich von Chlormetallen: so Salmiak (wenig), Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorlithium (sehr reichlich), Chlorstrontium, Chlorbaryum (sehr wenig), Chlorcalcium, Chlormagnium, Chloralumium, Chlorzink, Eisenchlorür und Eisenchlorid, Zinnchlorür und Zinnchlorid, Kupferchlorid, Quecksilberchlorid (1 Th. desselben löst sich in 2½ Th. kalten Weingeistes), Goldchlorid, Platinchlorid; Jod- und Bromammonium, Jodkalium, Jod-, Brom- und Fluornatrium, Jod- und Brombaryum, Fluorsilicium, Quecksilberjodid und Quecksilberbromid.

Viele Cyanverbindungen lösen sich im Weingeist, z. B. Cyankalium, Cyanquecksilber, Blausäure, Cyansäure und cyansaures Kali, Schwefelcyankalium, Jodcyan, Bromcyan.

Unter den Sauerstoffsalzen lösen sich im Weingeist Kali- und Natronsalpeter, salpetersaures Lithion, salpetersaurer Kalk, salpetersaure Talkerde.

Alle im Weingeist löslichen anorganischen Salze sind auch im Wasser löslich, aber nicht alle im Wasser löslichen im Weingeist. Salze, die im Wasser und im Weingeist löslich sind, lösen sich meistens im Wasser reichlicher, als im wässrigen Weingeist und in diesem reichlicher, als im absoluten Alkohol (Ausnahme Aetzsublimat, der reichlicher im Weingeist löslich ist, als im Wasser). Im Wasser schwer lösliche Verbindungen lösen sich meistens gar nicht im Weingeist, z. B. Gyps; desgleichen verwitternde Salze. Dagegen lösen sich die meisten zerfliesslichen Salze

im Weingeist (Ausnahme kohlensaures Kali). Manche im absoluten Alkohol löslichen Säuren röthen in dieser Lösung nicht Lacmus und wirken nicht auf kohlensaures Kali.

Unter den organischen Verbindungen sind die Kohlenwasserstoffe im Weingeist löslich, z. B. die sauerstofffreien ätherischen Oele, ebenso die sauerstoffhaltigen und die Campherarten, ferner Harze, Alkaloide, Bitterstoffe, viele organische Säuren, namentlich die fetten, aromatischen, harzigen Säuren und die Gerbsäure. Andere Alkohole, die Aether, Naphten lösen sich leicht im Weingeist. Alle Chlorkohlenstoffe, sowie die Chlorsubstitute vieler organischer Körper sind im Alkohol löslich.

Tincturen (Tincturae seu Essentiae, Teintures) sind am häufigsten weingeistige Auflösungen von Arzneistoffen oder weingeistige Auszüge derselben (meistens von Pflanzentheilen, seltener von thierischen Substanzen, vergl. Bd. II., S. 116). Der Weingeist wirkt theils als Lösungs-, theils als Conservirungsmittel der wirksamen Stoffe. In den meisten Fällen ändert er nichts an der Beschaffenheit der gelösten Stoffe; in manchen Fällen geht er mit ihnen innigere Verbindungen ein.

Die zur Tincturenbereitung verwendeten Substanzen müssen trocken und gehörig zerkleinert sein. Je nach der Natur der auszuziehenden Stoffe ist die Dauer der Maceration oder Digestion eine verschiedene, ebenso die Stärke des Weingeistes. Alkoholisirter Weingeist dient zur Lösung fetter und gewisser harziger Stoffe, höchst rectificirter Weingeist für ätherisch-ölige und harzige Substanzen, rectificirter Weingeist für Alkaloide und ihre Salze, für Bitterstoffe etc.

Man wendet 4, 6, 8 und mehr Theile Weingeist auf 1 Theil trockner Substanz zum Ausziehen an. Manche sogenannte Tincturen sind wahre Solutionen, indem die Arzneisubstanz sich vollständig im Weingeist löst, z. B. Tinct. Jodi, Camphorae, Terebinthinae, viele harz- und balsamharzige Tincturen.

Die Lösung oder Ausziehung geschieht in einer Glasflasche, die mit Glas- oder Korkstöpsel verschlossen oder mit nasser Blase verbunden ist; auch im Glaskolben; die Blase wird mit einer Stecknadel durchstochen. Zur Bereitung der geistigen Auszüge dient zweckmässig eine wenigstens zweimalige Ausziehung mit der vorgeschriebenen Weingeistmenge; man wendet zuerst die Hälfte des vorgeschriebenen Weingeistes an, presst nach gehöriger Digestion

aus, übergiesst den Rückstand mit der zweiten Hälfte des Weingeistes, digerirt abermals, presst auf's Neue aus, vereinigt beide Auszüge, filtrirt und bringt die Tinctur in's Aufbewahrungsgefäss.

Einige narkotische Pflanzen werden im frischen Zustande zur Tincturbereitung benutzt. Entweder wird ihr Saft ausgepresst, mit Weingeist gemischt und das Gemisch durch Filtriren in eine klare Tinctur verwandelt; oder das frische Kraut wird gequetscht, der Saft sammt Kraut mit starkem Weingeist digerirt, das Kraut gepresst und der spirituöse Auszug filtrirt; oder der Saft wird aus dem gequetschten Kraute abgepresst, mit Spiritus versetzt und filtrirt, ferner das ausgepresste Kraut mit Spiritus ausgezogen, der Auszug filtrirt und nun werden beide Auszüge zusammengemischt.

Die Maceration geschieht bei ungefähr 18° C., die Digestion bei 25 bis 35° C.; das Auspressen nimmt man nach dem Wiedererkalten des Auszugs vor. Alle Tincturen müssen klar sein und den Geruch und Geschmack der Substanzen besitzen, aus denen sie dargestellt wurden. Das spec. Gew. der mit Spirit. vini rectificitissimus bereiteten Tincturen liegt zwischen 0,85 bis 0,88, der mit Spirit. vini rectificatus bereiteten meistens zwischen 0,91 bis 0,94.

Die preuss. Pharmacopöe ed. VII. hat einfache und zusammengesetzte Tincturen. Die einfachen sind weingeistige Auszüge von Kräutern, Blumen, Rinden, Wurzeln, Samen, Früchten, Fruchtschalen, Harzen, Extracten, eingedickten Pflanzensäften, thierischen Substanzen und Elementarstoffen (die einzige Tinct. jodi): in Summa 50 Tincturen. Das Verhältniss des auszuziehenden Stoffes zu dem Weingeist schwankt hier zwischen 1 : 1 (nur bei frischen narkotischen Kräutern), 1 : 5 (5 : 24), 1 : 6 (das häufigste Verhältniss), 1 : 8, 1 : 9, 1 : 9½, 1 : 10, 1 : 12, 1 : 48 (letzteres bei Tinct. Moschi, ed. VII.); bei Tinct. formicarum 2 : 3.

Bei manchen Tincturen dient ein Gemisch von Alkohol und Aether, oder auch reiner Aether oder Wein zum Extrahiren; die mit Wein bereiteten besitzen ein höheres spec. Gew. als Wasser; z. B. Tinct. opii crocat. Pharm. bor. ed. VII. = 1,018 bis 1,022 = 1,03.

Die officinellen Spirituosa sind Auflösungen ätherischer Oele oder Camphore in Weingeist, oder Gemische von Aethern und Naphten mit Weingeist, oder Auflösung von Aetzammoniak, von flüchtigen Säuren (z. B. Ameisensäure) in Weingeist, kurz weingeistige Lösungen leicht flüchtiger und stark riechender Stoffe. Doch spricht man auch von einem Spiritus

saponatus, einem Spiritus ferri chlorat. aetherius; hier ist der Uebergang zu den officinellen Tincturen (vergl. Bd. II., S. 113).

Alkoholate der Chemiker sind den Hydraten entsprechende chemische Verbindungen des Alkohols mit Chlormetallen, salpetersauren Salzen, Alkalien u. s. w., z. B. Chlorcalciumalkoholat $= CaCl,2C^4H^6O^2$, Chlorzinkalkoholat $= 4ZnCl,C^4H^6O^2$, beide krystallisirbar (Graham); Alkoholat des salpetersauren Kalks $= CaO,NO^5 + C^4H^6O^2$, fest (Graham); Barytalkoholat $= BaO,C^4H^6O^2$, fest (Berthelot).

Zu ihrer Bereitung dienen absoluter Alkohol und absolut wasserfreie Oxyde, Chloride und Nitrate. Wasser zerlegt diese Verbindungen in Hydrate und wässrigen Weingeist.

Aether.

Éther. Ether.

Syn.: Aethyläther. Aether sulphuricus. Éther sulphurique. Sulfuricether. Schwefeläther. Vitriolnaphtha. Naphtha vitrioli. Oleum vitrioli dulce. Aethyloxyd. Aetherinhydrat. Vinäther.

Formel $= (C^4H^5O,C^4H^5O)$. Aequivalent $= 74$.

Geschichtliches. Die Darstellung des Aethers beschrieb zuerst Valerius Cordus 1540; er nannte ihn Oleum vitrioli dulce. Der Name Aether rührt von Frobenius her, welcher 1730 auf's Neue auf denselben aufmerksam machte. Valentin Rose zeigte zuerst die Abwesenheit des Schwefels in dem bis dahin fälschlich Schwefeläther genannten reinen Aether. Saussure, Dumas und Boullay ermittelten dessen Zusammensetzung.

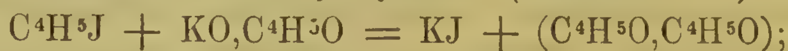
Bildung:

a) Bei'm Erhitzen des Alkohols mit Stoffen, die eine grosse Verbindungsneigung zum Wasser besitzen, so mit concentrirter Schwefelsäure, mit Phosphorsäurehydrat, Arsensäure, Ueberchlorsäure, Fluorborgas, Fluorsiliciumgas, Chlorzink, Zinnchlorid, Eisenchlorid, Chlorantimon etc.

b) Bei'm Ueberhitzen des Alkohols in zugeschmolzenen Glasröhren mit kleinen Mengen anderer, namentlich wasseranziehender Körper: z. B. mit wässriger, mehr oder minder verdünnter Schwefelsäure bei 140 bis 200° C.; mit saurem schwefelsauren Kali bei denselben Temperaturen; mit krystallinischem

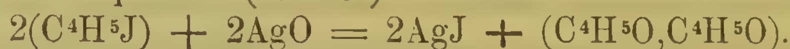
Chlorcalcium oder Chlorstrontium bei 300 bis 360° C.; mit Salmiak oder Jodwasserstoffammoniak bei 400° C.; mit Quecksilberjodid bei 240° C. Das letztere wirkt nicht wasseranziehend, geht aber dabei aus der gelben in die rothe Modification über (Reynoso).

c) Durch doppelte Wahlanziehung, z. B. bei Einwirkung von Jodäthyl auf Aethyloxyd-Kali (Williamson):



$$C^4H^5J + KO,C^4H^5O = KJ + (C^4H^5O,C^4H^5O);$$

sowie bei Einwirkung von trocknem Silberoxyd auf Jodäthyl bei gewöhnlicher Temperatur (Wurtz):



$$2(C^4H^5J) + 2AgO = 2AgJ + (C^4H^5O,C^4H^5O).$$

Nach Williamson entsteht bei der gewöhnlichen Aetherbereitung durch Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf Aethyloxydhydrat zuerst Aetherschwefelsäure C^4H^5O,HO,S^2O^6; diese gibt sodann mit dem überschüssig vorhandenen Alkohol C^4H^5O,HO durch Wechselzersetzung Schwefelsäurehydrat $2HO,S^2O^6$ und Aether (C^4H^5O,C^4H^5O). Er stützt diese Ansicht auf die Thatsache, dass ein Gemisch von Schwefelsäurehydrat, Weingeist und Holzgeist bei der Destillation nicht ein Gemenge von zwei Aethern (Vinäther und Methyläther), sondern eine Verbindung beider Aether, nämlich Methyl-Aethyläther $= C^2H^3O,C^4H^5O$ gibt. Chancel schliesst sich dieser Ansicht an; nach ihm gibt wasserfreies ätherschwefelsaures Kali $= KO,C^4H^5O, S^2O^6$ bei der Destillation mit Aetherkali $= KO,C^4H^5O$ wirklichen Aether (C^4H^5O,C^4H^5O) und neutrales schwefelsaures Kali $2KO,S^2O^6$; bei der Destillation mit Methyloxydkali (KO,C^4H^5O) aber Aethyl-Methyläther C^2H^3O,C^4H^5O.

Darstellung. Man bereitet unter den gewöhnlichen Vorsichtsmassregeln eine Mischung von 5 Th. 90proc. Weingeist mit 9 Th. Schwefelsäurehydrat, indem man letzteres zu ersterem in einem dünnen Strahle giesst und die Mischung durch eine beständige wirbelnde Bewegung mittelst eines Glasstabes bewirkt. Das Glasgefäss stellt man in kaltes Wasser oder bedient sich bei grössern Quantitäten bleierner Gefässe. Die Mischung selbst gibt man in eine tubulirte Retorte, welche bis zu ²/₃ ihres Bauch-Inhaltes davon erfüllt wird. Bei der Darstellung im Grossen benutzt man metallene Destillirblasen (Kupferblasen mit Bleihelm, Vorstoss und Ableitungsrohr von Blei). Der Tubus der Retorte wird durch ein rechtwinklich gebogenes Glasrohr mittelst eines Stöpsels geschlossen und das Rohr selbst durch Cautschucverband und ein langes Glas-

oder Bleirohr mit einer Flasche so in Verbindung gesetzt, dass aus dieser nach Bedürfniss Alkohol in die Retorte nachfliessen kann. Zur Regulirung dieses Nachfliessens ist zwischen den beiden Röhren ein Metallhahn angebracht. Der Schenkel des Glasrohrs, welcher in die Retorte reicht, muss so lang sein, dass er fast einen Zoll tief in die zu destillirende Flüssigkeit taucht. Nachdem die Flasche, welche als Alkohol-Reservoir dient, gefüllt und der mit der Retorte communicirende Hahn vorher geschlossen ist, erhitzt man die tief im Sande der Kapelle liegende Retorte bis zum Sieden des Inhaltes und leitet die entweichenden Dämpfe durch einen guten Kühlapparat in eine zu verschliessende Vorlage. Wenn so viel überdestillirt ist, dass das Zuflussrohr nur noch ohngefähr einen halben Zoll in die kochende Flüssigkeit taucht, lässt man durch Oeffnen des Hahns Alkohol nachfliessen, und zwar so viel, dass sein Volumen dem des Ueberdestillirten gleich ist und die destillirende Mischung also in der Retorte gleiches Niveau behält. Man kann auf diese Weise sehr lange die Destillation fortsetzen, wenn das Nachfliessen regulirt ist; doch ist es nicht vortheilhaft, im Ganzen mehr als 31 Th. Weingeist nachfliessen zu lassen.

Die sämmtlichen erhaltenen Destillate vermischt man mit dünner Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction und destillirt von dieser Mischung bei sehr gelindem Feuer aus einer Destillirblase oder Retorte ohngefähr ⅓ oder so viel ab, als das Destillat noch ein spec. Gew. = 0,73 zeigt. Der so gewonnene Aether ist zum medicinischen Gebrauche hinreichend rein. Um ihn vollkommen zu reinigen, bedarf er einer Digestion mit geschmolzenem wieder gepulverten Chlorcalcium und einer abermaligen Rectification. Soubeiran's Apparat zur Aethergewinnung siehe Arch. der Pharm., 1850, Bd. LXII, S. 326. Zur Entfernung von Weinöl und schwefliger Säure dient eine Rectification über Holzkohlen, die mit Aetzkalilauge getränkt sind. Soubeiran findet als passendste Aetherbildungstemperatur 130° C.

Erklärung. Der absolute Alkohol = $C^4H^6O^2$ ist als eine Verbindung von Aethyloxyd mit 1 Aeq. Wasser = $C^4H^5O + HO$ zu betrachten. Die Aetherbildung beruht demnach auf der Zerlegung Alkohols in Aethyloxyd und Wasser. Um diese Entmischung vollbringen zu können, ist es nothwendig, dass die Schwefelsäure eine gewisse Concentration habe, nicht zu sehr mit Wasser verdünnt sei und dass die Temperatur des siedenden Gemisches

höher als 127° C. sei. In der oben erwähnten Mischung sind enthalten: 2 Aeq. wasserfreie Schwefelsäure, 1 Aeq. Aether und 4 Aeq. Wasser; sie siedet bei 140° C. Bei'm Erhitzen zum Sieden entweicht anfangs etwas unzersetzter Alkohol und dann destillirt Aether und Wasser.

Lässt man nun in dem beschriebenen Apparat so viel Volume Alkohol nachfliessen, als von der Mischung überdestilliren, so bleibt das Verhältniss in der Mischung ziemlich dasselbe, und die Aetherbildung geht ununterbrochen fort, während ohne nachfliessenden Alkohol in der destillirenden Mischung bald die Schwefelsäure das Uebergewicht erlangen, die Mischung sich schwärzen und nur Spuren von Aether überdestilliren würden, indem der grösste Theil desselben sich in neue Produkte zerlegt (nämlich in ölbildendes Gas C^4H^4, ätherschwefelsaures Aetherol = C^4H^4,C^4H^5O,S^2O^6 oder sogenanntes schweres Weinöl, ferner leichtes Weinöl, Aetherin, Aetherol, süsses Weinöl, Essigsäure, Ameisensäure, Essigäther, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasser, schweflige Säure, Thiomelansäure und Kohle).

Bei der Aetherbereitung wird kein absoluter Alkohol, sondern ein 90proc. Weingeist angewandt, und da die überdestillirende Flüssigkeit die Verhältnisse von Aether und Wasser zeigt, wie sie im absoluten Alkohol enthalten sind, so ist es einleuchtend, dass bei'm längeren Zufliessen von 90proc. Weingeist zur destillirenden Mischung endlich eine solche Menge Wasser zurückbleiben muss, welche die Temperatur der Mischung immer mehr herabdrückt, so dass der Siedepunkt endlich unter 127° C. fällt, wobei keine Aetherbildung mehr stattfindet, sondern unveränderter Alkohol überdestillirt. Dieser Zeitpunkt tritt ein, wenn in der Mischung mit den 2 Aeq. Schwefelsäure 9 Aeq. Wasser verbunden sind oder wenn man auf eine Mischung von 9 Th. HO,SO^3 und 5 Th. 90proc. Weingeist noch 31 Th. dieses Weingeistes nachtröpfeln liess.

Das Destillat wird mit Kalkmilch versetzt, um allenfalls mit übergegangene schweflige Säure und den unzersetzten Alkohol so zu binden, dass er bei der Rectification nicht mit übergeht. Ein vollkommen reiner Aether wird auf diese Weise indessen nicht gewonnen; er enthält stets noch etwas Wasser und Alkohol beigemischt, welche ihm durch Digestion mit geschmolzenem Chlorcalcium entzogen werden können. Das Chlorcalcium zerfliesst im Alkohol und Wasser; der von dieser Flüssigkeit getrennte und über etwas Chlorcalcium rectificirte Aether ist als vollkommen absolut zu betrachten

und wird in gut verschliessbaren Glasgefässen aufbewahrt. Die nach der Destillation des Aethers in der Retorte zurückbleibende verdünnte Schwefelsäure kann noch zu vielen pharmaceutischen Arbeiten mit Vortheil verwandt werden.

Eigenschaften. Der Aether ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche noch nicht bei — 99° C. erstarrt; sie ist sehr dünn und beweglich und hat im reinsten Zustande bei 12°,5 C. ein spec. Gew. = 0,72, bei 20° C. = 0,713 (Dumas und Boullay). Der Geruch des Aethers ist angenehm durchdringend, der Geschmack kühlend süsslich-aromatisch. Eingeathmet, wirkt er betäubend. Spec. Gew. des Aetherdampfes = 2,586 (Gay-Lussac). Spannung desselben bei 55° C. = 2 Atmosphären, bei 104° C. = 8 Atmosphären. Er reagirt vollkommen neutral, bricht das Licht stark und ist ein Nichtleiter der Electricität. Er ist sehr flüchtig, erregt bei'm Verflüchtigen grosse Kälte und siedet bei 36° C., ist höchst entzündlich, löst sich in 10 Th. Wasser und ist mit Weingeist und Oelen in jedem Verhältnisse mischbar. Der Aether löst Phosphor, Schwefel, Jod, Brom, Chlorgold, Eisenchlorid, Quecksilberchlorid, ätherische Oele, Fette, Farbstoffe, Alkaloide, Milchsäure u. v. a. Stoffe.

Prüfung. Die Reinheit des Aethers erkennt man an der Neutralität und am spec. Gew. desselben, welches bei'm Aether, der zum Arzneigebrauche angewandt wird = 0,73 bei 15° C. sein muss. In ein Porzellanschälchen getröpfelter Aether muss sehr rasch verdunsten und keinen Rückstand hinterlassen, der fuselig riecht oder schmeckt, oder gar einen brennend scharfen Geschmack besitzt. Wenn gleiche Volumen Aether und Wasser vermischt werden, so dürfen 10 Th. Wasser nicht mehr als 1 Th. Aether lösen. Man stellt diesen Versuch am besten in einer graduirten Röhre an. Wenn mehr verschwindet, so enthielt der Aether zu viel Wasser oder Weingeist beigemischt. Ferner darf der Aether das Lacmuspapier nicht röthen und durch Schwefelwasserstoffwasser keine dunkle Färbung annehmen. Im letzteren Falle enthält er Metallsalze.

Anwendung. Zum innerlichen Gebrauche für sich und in mannigfaltigen Mischungen, sowie zur Darstellung pharmaceutisch-chemischer Präparate.

Aetherweingeist.

Spiritus aethereus. Spiritus sulphurico aethereus. Éther sulfurique alcoolisé. Spirit of sulphuric Aether.

Syn.: Hoffmannischer Liquor. Liquor anodynus mineralis Hoffmanni. Spiritus Aetheris sulphurici. Sweet Spirit of Vitriol.

Entdecker. Friedrich Hoffmann, in der ersten Hälfte des 18. Jahrhunderts.

Darstellung. Man bereitet das Präparat jetzt durch Vermischen von 3 Th. fuselfreiem Spir. vini rectificatissimus mit 1 Th. Aether. In früheren Zeiten wurde es erhalten durch Destillation von 1 Theil Schwefelsäurehydrat, gemischt mit 4 Theilen Alkohol. In diesem Falle ging ein Theil Alkohol unzersetzt über, während ein anderer Theil durch die Schwefelsäure in Wasser und Aether zerlegt wurde. Die Destillation setzte man so lange fort, bis das Gemisch in der Retorte sich dunkel zu färben anfing. Das Destillat würde über etwas Kalkmilch rectificirt.

Eigenschaften. Eine wasserhelle Flüssigkeit von vorherrschend ätherartigem Geruch und Geschmack und einem spec. Gew. = 0,808 bis 0,812.

Im Uebrigen hat das Gemisch die Eigenschaften des Aethers und reinen Weingeistes gleichzeitig.

Prüfung. Ein guter Aetherweingeist muss sich durch besonders reinen Geruch auszeichnen, das angegebene spec. Gew. haben und nicht sauer reagiren. Mit gleichen Theilen Wasser gemischt muss sich etwas Aether abscheiden, mit vielem Wasser vermischt aber eine klare Auflösung entstehen.

Anwendung. Zum innerlichen Gebrauche für sich und in Mischungen.

Eisenhaltiger Aetherweingeist.

Spiritus Ferri chlorati aethereus. Spirit. sulphurico-aethereus martiatus. Éther alcoolisé ferrugineux. Tincture of Muriate of Iron.

Syn.: Bestuscheffsche Nerventinctur. Tinctura nervina Bestuscheffii. Lamottes Goldtropfen. Tinctura Ferri muriatici.

Entdecker. Bestuscheff im Jahre 1725. Die jetzige Bereitungsmethode rührt von Klaproth her.

Darstellung nach Pharm. boruss. ed. VII. 1 Theil Eisenchloridlösung von 1,480 spec. Gew. wird mit 14 Theilen Aetherweingeist gemischt. Die bräunlich-gelbe Mischung setzt man in wohlverschlossenen cylindrischen Glasflaschen so lange der Einwirkung der Sonnenstrahlen aus, bis sie farblos geworden ist. Darauf stellt man die Gläser an einen schattigen Ort, öffnet sie zuweilen, bis ihr Inhalt schwach gelb erscheint. Dann bewahrt man das Präparat in gut verschlossenen Gläsern auf. Es soll 1 Proc. Fe enthalten.

Erklärung. Wenn Eisenchloridlösung mit Aether geschüttelt wird, so entzieht dieser der Lösung das Eisenchlorid und färbt sich goldgelb. Setzt man diese Lösung dem Sonnenlichte aus, so wird sie reducirt zu Eisenchlorür, welches sich als im Aether unlöslich krystallinisch abscheidet, während sich zugleich Chlorwasserstoffsäure und gechlorte organische Verbindungen bilden, die mit dem Aether vermischt bleiben. Wurde der eisenchloridhaltige Aether aber vorher mit 2 Th. Weingeist oder das Eisenchlorid sogleich mit Aetherweingeist gemischt, so bleibt das durch Licht reducirte Eisenchlorür im Weingeiste gelöst und mit dem Aether gemischt. Bei'm Stehen im Schatten unter Zutritt von Luft oxydirt sich ein Theil des Eisens wieder und ertheilt der Lösung die gewünschte Goldfarbe. Dem Präparate müssen durch das aus dem Eisenchlorid freiwerdende Chlor gechlorte Substitutionsprodukte des Aethers und Alkohols beigemengt sein.

Eigenschaften. Eine gelbliche klare Flüssigkeit, von angenehmem Aethergeruch und zusammenziehend eisenartigem Geschmack Sie röthet Lacmuspapier und verliert ihre gelbe Farbe wieder im

Lichte. Mit gerbstoffhaltigen Flüssigkeiten zeigt sie die Reaction der Eisensalze (violette Färbung).

Prüfung. Ausser den angegebenen Eigenschaften muss sich der eisenhaltige Aetherweingeist auch noch durch seine Indifferenz gegen Schwefelwasserstoff auszeichnen. Eine dunkle Trübung mit demselben würde einen Gehalt an fremden Metallen, z. B. an Kupfer andeuten.

Anwendung. Zum innerlichen Gebrauche, am besten für sich, ohne weitere Beimischungen und durchaus nicht gemischt mit Pflanzenauszügen.

Aetherische Phosphorlösung.

Aether phosphoratus. Éther phosphoré. Éthérolé de phosphore.

Geschichtliches. Frobenius kannte die Löslichkeit des Phosphors im Aether und in der Mitte des vorigen Jahrhunderts wurde der phosphorhaltige Aether zuerst als Arzneimittel angewandt.

Darstellung nach der Hannöv. Pharm. Man pulvert 1 Th. Phosphor durch Schmelzen in einer Kochflasche unter höchstrectificirtem Weingeist und anhaltendes Schütteln, lässt ihn absetzen, giesst den Weingeist ab, wäscht den Phosphor mit etwas Aether ab, übergiesst ihn mit 60 Th. Aether und schüttelt ihn damit eine halbe Stunde lang. Nach 4tägigem Stehen in der gut verschlossenen Flasche, während dem man öfters umgeschüttelt hat, giesst man die klare Flüssigkeit vom ungelösten Phosphor ab und bewahrt sie in kleinen wohl zu verschliessenden Gläsern auf. Auch durch Schütteln mit den Lösungen verschiedener Salze lässt sich nach Hager der geschmolzene Phosphor rasch zu feinstem Pulver zertheilen.

Eigenschaften. Der phosphorhaltige Aether ist klar, farblos bis schwach gelblich gefärbt, riecht nach Phosphor und Aether und entzündet sich im heissen Wasser. Vom gewöhnlichen Aether bedarf der Phosphor 240 und vom wasserfreien nur 80 Th. zur Auflösung. Der Phosphoräther darf nicht lange aufbewahrt werden, weil er sich schnell zersetzt, besonders in nicht völlig damit gefüllten Gläsern, in denen sich der Phosphor zu phosphoriger Phosphorsäure oxydirt.

Prüfung. Starker Geruch nach Phosphor und helles Leuchten im Dunkeln zeigen die Güte des Präparates an.

Anwendung. Die ätherische Phosphorlösung soll nur für sich, nicht gemischt mit wässrigen oder weingeistigen Flüssigkeiten angewandt werden und wird sowohl zum innerlichen als äusserlichen Gebrauche benutzt.

Aethyloxydsalze.

Obgleich der reine Aether als vollkommen neutrale Flüssigkeit erscheint, so ist er doch im Stande, mit Säuren, wenn auch fast immer nur auf indirectem Wege, Verbindungen einzugehen, in welchen, wie in den übrigen Salzen, die Eigenschaften der Säuren theilweise oder völlig verdeckt sind.

Man kennt neutrale und saure Aethyloxydsalze. Die ersteren werden gemeinhin mit dem Namen Aether oder Naphten belegt und nach der Natur der damit verbundenen Säure benannt, z. B. Aether aceticus, Essigäther (Naphta aceti).

Die neutralen Aethyloxydsalze sind ohne Einwirkung auf die Pflanzenfarben; die sauren röthen das Lacmuspapier. Die neutralen Salze sind durch andere Säuren oder Metalloxyde bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzbar. Die Hydrate der Alkalien zerlegen sie aber leicht, besonders bei'm Erwärmen, indem das Alkali mit der Säure sich verbindet und das Aethyloxyd mit dem Wasser des Alkalihydrats sich zu Alkohol vereinigt. Die sauren Aethyloxydsalze zerlegen sich bei höherer Temperatur in Aether und in das Hydrat der Säure. Wenn die sauren Aethyloxydsalze mit Salzen der Destillation unterworfen werden, deren Säure flüchtig ist, so geht das Aethyloxyd mit dieser eine Verbindung ein, die überdestillirt, während die Basis des Salzes mit der stärkeren Säure verbunden im Rückstande bleibt.

Der Aether vereinigt sich direct nur mit wasserfreier Schwefelsäure zu neutralem schwefelsauren Aethyloxyd. Die übrigen Aethyloxydsalze oder Naphten entstehen durch Einwirkung der entsprechenden wasserfreien oder hydratischen Säuren auf den Weingeist, entweder ohne oder mit Hülfe anderer stärkerer, wasseranziehender Säuren. Folgende Methoden zur Erzeugung von Aethyloxydsalzen sind im Gebrauch:

1) Man lässt die wasserfreie Säure auf den absoluten Alkohol einwirken; so erhält man z. B. den Borsäureäther $C^4H^5O,2BO^3$.

2) Man bringt *concentrirtes Säurehydrat* zum absoluten Alkohol.

So bildet sich z. B. Aetherschwefelsäure, Oxalsäureäther, Aetherweinsäure, Aetherphosphorsäure, Buttersäureäther, ja selbst Essigsäureäther.

3) Man mischt *concentrirtes Säurehydrat oder ein trockenes Salz der Säure* mit Alkohol und *concentrirter Schwefelsäure* und destillirt. So gewinnt man z. B. Essigäther u. v. a.

4) Man löst das *Säurehydrat* in Weingeist und leitet *salzsaures Gas* hindurch; es entsteht gewässerte Salzsäure und der Aether der im Weingeist gelösten Säure. So erhält man die Aether der *fetten Säuren*, der *Bernsteinsäure* etc.

5) Man bringt *Jodäthyl* mit dem trockenen Silberoxydsalze der Säure zusammen, welche man mit Aethyloxyd verbinden will. So entsteht z. B. *Kohlensäureäther*:



$$2C^4H^5J + 2AgO,C^2O^4 = 2AgJ + 2C^4H^5O,C^2O^4.$$

Neutrales schwefelsaures Aethyloxyd $= 2C^4H^5O,S^2O^6$

entsteht nach *Wetherill*, wenn die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure zu reinem, durch Kältemischung abgekühlten Aether geleitet werden. Schüttelt man den gebildeten Syrup mit Aether, hebt die Lösung ab und verdunstet sie im Vacuum, so hinterbleibt der reine Schwefelsäureäther als farblose *neutrale ölige Flüssigkeit* von 1,12 spec. Gew., von *scharfem Geschmack, pfeffermünzartigem Geruch* und im Kohlensäuregasstrome *unzersetzt flüchtig*. Mit Wasser zusammengebracht, liefert dieser Aether mehre Säuren, die mit Baryt lösliche Salze geben.

Carbylsulfat (Elaylschwefelsäure, Aetherinschwefelsäure) $= C^4H^4,S^4O^{12} = C^4H^4O^2,S^2O^4,S^2O^6$

bildet sich bei'm Zusammenbringen der wasserfreien Schwefelsäure mit ölbildendem Gas, Aether, oder absolutem Alkohol. Farblose strahlige Krystalle, die bei 80° C. schmelzen, an der Luft zerfliessen und in kaltem Wasser gelöst, sich in *Aethionsäure* $= 2HO,C^4H^4,S^4O^{12}$ umwandeln.

Aethionsaurer Baryt $= C^4H^4,2BaO,S^4O^{12} + HO$

löst sich im Wasser. Die Aethionsäure kann als *äthylenätherschweflige Schwefelsäure* $= 2HO,C^4H^4O^2,S^2O^4,S^2O^6$ betrachtet werden.

Bei'm Erhitzen der wässrigen Aethionsäure zerlegt sie sich in Schwefelsäure und *Isäthionsäure* $= C^4H^4,H^2O^2,S^2O^6$, eine syrupartige Säure, die als *äthylenätherschweflige Säure* $= HO,C^4H^4O^2,HO,S^2O^4$ angesehen werden kann.

Isäthionsaurer Baryt $= BaO,C^4H^4O^2,HO,S^2O^4$

krystallisirt in Blättchen und löst sich leicht im Wasser.

Isäthionsaures Ammoniak = $H^4NO,C^4H^4O^2,HO,S^2O^4$ verliert bei'm Erhitzen Wasser und liefert Taurin = $C^4H^7NS^2O^6$. Isäthionsäure ist mit Aetherschwefelsäure isomer, liefert aber mit Wasser erhitzt keinen Alkohol.

Saures schwefelsaures Aethyloxyd. Aetherschwefelsäure.

Syn.: Weinschwefelsäure. Schwefelweinsäure.

Formel. HO,C^4H^5O,S^2O^6. Aequivalent = 126.

Das Schwefelsäurehydrat mischt sich mit Weingeist unter bedeutender Wärmeentwickelung und verwandelt sich damit in ein Gemenge von Aetherschwefelsäure, Weingeist und verdünnter Schwefelsäure. Diese Bildung der Aetherschwefelsäure wurde von Sertürner 1806 entdeckt, aber erst 1819 veröffentlicht. Man erkennt sie daran, dass das Gemisch nach der Verdünnung mit Wasser bei der Digestion mit überschüssigem Bleioxyd oder kohlensaurem Baryt oder Kalk eine kleinere Menge von schwefelsaurem Salz liefert, als die angewandte Schwefelsäure allein geliefert haben würde, und dass die von diesem Salz abfiltrirte Flüssigkeit ein leicht lösliches krystallisirbares Salz (ätherschwefelsaur. Bleioxyd, -Baryt oder -Kalk) enthält. Da die Schwefelsäure bei ihrem Uebergang in Aetherschwefelsäure die Hälfte ihrer Sättigungscapacität verliert (indem aus $2HO,S^2O^6$, welche 2KO sättigt, HO,C^4H^5O,S^2O^6 wird, die nur KO sättigt), so lässt sich die Menge der im Gemisch erzeugten Aetherschwefelsäure aus der Menge von Basis berechnen, welche dieses Gemisch noch sättigt.

Nach Millon hängt die Bildung der Aetherschwefelsäure und ihre Menge ab:

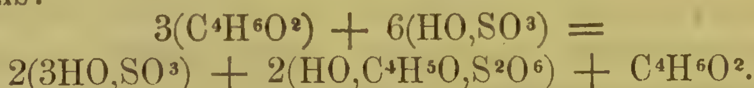
1) von dem gegenseitigen Mengenverhältniss der Schwefelsäure und des Weingeists,
2) von der Temperatur vor der Mischung,
3) von der bei'm Mischen eintretenden Temperaturerhöhung und
4) von der Dauer der Einwirkung beider Flüssigkeiten aufeinander.

Mischt man 1 Aequivalent absoluten Alkohol $C^4H^6O^2$ oder 1 Aequivalent $C^4H^6O^2,HO$ mit 2 Aequivalenten HO,SO^3, so bildet sich unter allen Umständen Aetherschwefelsäure; aber es werden höchstens 55 Procent der HO,SO^3 in Aetherschwefelsäure verwandelt.

Mischt man 1 *Aequivalent* $C^4H^6O^2$ oder 1 Aequivalent $C^4H^6O^2,HO$ mit 1 *Aequivalent* HO,SO^3 und verhindert die Erhitzung, so hat sich keine Aetherschwefelsäure gebildet, sobald die Temperatur unterhalb 10° C. blieb; stieg sie aber auf 15° C., so hat sich nach 3—4 Tagen ein Maximum von Aetherschwefelsäure, entsprechend 77 Procent der angewendeten HO,SO^3 erzeugt; bei 30 bis 35° C. bildet sich dieses Maximum nach Verlauf einiger Stunden; bei 100° C. schon nach einigen Minuten, bei stärkerer Erhitzung *augenblicklich*. Licht ist ohne Einwirkung auf ihre Bildung.

Ein Gemisch von 2 *Aequivalenten* $C^4H^6O^2$ oder 2 Aequivalenten $C^4H^6O^2,HO$ und 1 *Aequivalent* HO,SO^3 verhält sich dem vorigen ähnlich, doch ist es hier *noch leichter*, die Bildung der Aetherschwefelsäure durch Abkühlung zu verhindern. Hier bilden sich höchstens 74 Procent HO,SO^3 in Aetherschwefelsäure um.

Nach *Hennel*, *Dulk* und *Duflos* schwankt die Menge der gebildeten Aetherschwefelsäure zwischen 60 und 80 Procent der mit Alkohol gemischten HO,SO^3. Die folgende Gleichung drückt den Process aus:



$$3(C^4H^6O^2) + 6(HO,SO^3) =$$
$$2(3HO,SO^3) + 2(HO,C^4H^5O,S^2O^6) + C^4H^6O^2.$$

Durch Erhitzen des Gemisches mit überschüssigem Wasser lässt sich alle Aetherschwefelsäure wieder in Alkohol und verdünnte Schwefelsäure zersetzen.

Darstellung der Aetherschwefelsäure. Man mischt gleiche Theile concentrirter Schwefelsäure und absoluten Alkohol oder höchstrectificirten Weingeist, erhitzt das Gemisch etwas, kühlt wieder ab, verdünnt unter Vermeidung der Erhitzung mit Wasser, sättigt die saure Flüssigkeit durch Kalk oder Baryt oder Bleioxyd oder durch die kohlensauren Salze dieser Basen, filtrirt die Lösung des ätherschwefelsauren Salzes von dem unlöslichen schwefelsauren Salze ab und dunstet das Filtrat vorsichtig zur Krystallisation ab. Die wässrige Lösung des *ätherschwefelsauren Baryts* fällt man durch eine genau entsprechende Menge verdünnter Schwefelsäure, die des *Kalksalzes* durch Oxalsäure oder die des *Bleisalzes* durch Schwefelwasserstoffgas und verdunstet das Filtrat neben Chlorcalcium unter einer Glasglocke.

Eigenschaften. Die concentrirte Aetherschwefelsäure ist eine wasserhelle ölige Flüssigkeit von 1,317 spec. Gew. bei 16° C. (*Mar-*

chand), schmeckt sehr sauer, mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, zerfällt bei'm Erhitzen in Aether und wässrige Schwefelsäure, ausserdem liefert sie bei völligem Einkochen schweflige Säure, ölbildendes Gas und Kohle.

Die mit Wasser verdünnte Säure liefert bei'm Kochen Weingeist und verdünnte Schwefelsäure. Mit Eisessig destillirt gibt sie Essigäther und Schwefelsäurehydrat:



$$C^4H^5O,HO,S^2O^6 + HO,C^4H^3O^3 = (C^4H^5O,C^4H^3O^3) + 2HO,S^2O^6.$$

Aetherschwefelsaure Salze. Die Aetherschwefelsäure gibt mit den Basen krystallisirbare Salze der allgemeinen Formel MO,C^4H^5O,S^2O^6. Mit Alkalien gibt sie neutral reagirende, salzig, süss und kühlend schmeckende Salze. Alle lösen sich in Wasser.

Aetherschwefelsaures Kali = KO,C^4H^5O,S^2O^6 bildet wasserhelle Tafeln des 2- und 1gliedrigen Systems.

Aetherschwefelsaurer Baryt = $BaO,C^4H^5O,S^2O^6 + 2HO$. Tafeln des 2- und 2gliedrigen Systems, leicht löslich in Wasser und Weingeist.

Aetherschwefelsaurer Kalk = $CaO,C^4H^5O,S^2O^6 + 2HO$. Luftbeständige perlglänzende dünne 4—8seitige Tafeln, im gleichen Gewichte Wasser löslich.

Aetherschwefelsaures Bleioxyd = $PbO,C^4H^5O,S^2O^6 + 2HO$. Wasserhelle Tafeln des 2- und 2gliedrigen Systems, leicht löslich in Wasser und Weingeist.

Mixtura sulfurica acida. Acide sulfurique alcoolisé.

Syn.: Hallers saures Elixir. Elixir acidum Halleri. Mixtura sulfurico-acida.

Geschichtliches. Diese Mischungen wurden von Rabel, Haller und Dippel zuerst in den Arzneigebrauch eingeführt, ihre Natur aber erst später durch Dabit und Sertürner erkannt.

Darstellung. Man gewinnt das Arzneimittel durch Vermischen von höchst rectificirtem Weingeist mit Schwefelsäurehydrat. Die Verhältnisse beider sind verschieden nach verschiedenen Pharmacopöen; das Haller'sche Elixir wurde aus gleichen Ge-

wichtstheilen Schwefelsäure und Alkohol, das Rabel'sche Wasser aus 1 Theil Schwefelsäure und 3 Theilen höchstrectificirten Weingeist dargestellt. Dieses letztere Verhältniss schreibt auch Pharm. boruss. ed. VII. vor. In jedem Fall wird die Schwefelsäure vorsichtig nach und nach in den Alkohol getröpfelt.

Eigenschaften. Die Mischung aus gleichen Theilen Weingeist und Schwefelsäure ist meist etwas bräunlich gefärbt, die mit mehr Weingeist ist farblos, wenn die Mischung während der Bereitung kalt gehalten wurde und die Ingredienzen rein waren. Diese Mischung besteht aus verdünnter Schwefelsäure, saurem schwefelsaurem Aethyloxyd (= Aetherschwefelsäure) und Alkohol in unbestimmten Verhältnissen. Sie schmeckt sauer, aber nicht so sauer, als ein Gemisch aus denselben Verhältnissen Wasser und Schwefelsäure bereitet, weil ein Theil Schwefelsäure durch den Aether des Alkohols neutralisirt worden ist. Die Quantität des sauren schwefelsauren Aethyloxyds vermehrt sich durch Erwärmen der Mischung.

Prüfung. Mixtura sulphurico-acida muss farblos sein und nach den Verhältnissen der Pharmacopöe bereitet ein entsprechendes spec. Gew. haben. Die aus gleichen Gewichtstheilen Alkohol und Schwefelsäure bereitete Mischung hat ein spec. Gew. = 1,197, während die aus 1 Theil Schwefelsäure und 3 Theilen Weingeist gemischte ein spec. Gew. = 0,998 bis 1,002 haben soll. Wenn unreine Schwefelsäure dazu verwendet wurde, so wird man dies ermitteln, wie bei der Schwefelsäure selbst angegeben worden. Das schwefelsaure Bleioxyd der rohen Schwefelsäure liegt dann als weisses Pulver am Boden des Aufbewahrungsgefässes.

Anwendung. Mit Vorsicht zum innerlichen Gebrauche tropfenweise.

Salpetrigsaures Aethyloxyd.

Aether nitrosus. Éther nitreuse. Nitrous Ether.

Syn.: Salpeteräther. Salpeternaphta. Naphta nitri. Nitris aethylicus.

Formel. C^4H^5O,NO^3. Aequivalent = 75.

Geschichtliches. Raymund Lull kannte die Salpeternaphta im unreinen Zustande; auf's Neue wurde auf sie aufmerksam

gemacht durch Kunkel 1681, Navier 1742 und Sebastiani 1746; Dumas und Boullay ermittelten ihre Zusammensetzung.

Darstellung nach Feldhaus (Arch. d. Pharm. Jun. 1860). Man schmilzt 4 bis 5 Pfund reinen chlorfreien Kalisalpeter im gusseisernen Topfe 3 Stunden lang bei Rothgluht, löst die erkaltete Schmelze in Wasser, lässt den noch vorhandenen Salpeter auskrystallisiren und dampft die Mutterlauge, welche das schwerkrystallisirende salpetrigsaure Kali enthält, zur Trockne; man wird so gegen 12 Unzen desselben erhalten.

Der Apparat zur Gewinnung des salpetrigsauren Aethyloxyds besteht aus einem Setzkolben oder einer Flasche mit 3 mal durchbohrtem Kork, der mit einer bis auf den Boden reichenden Trichterröhre und einem winkelig gebogenen Rohr, welches die Verbindung mit dem Kühlapparat herstellt, versehen ist. Durch das dritte Loch im Kork steckt man ein Thermometer. Man bringt in die Flasche 10 Unzen des geschmolzenen salpetrigsauren Kalis und gibt 10 Unzen Wasser nebst 5 Unzen Weingeist von 0,830 spec. Gew. hinzu, mit der Vorsicht, möglichst wenig des Salzes in Lösung zu bringen. Man verbindet nun den Apparat mit der Kühlvorrichtung, giesst eine erkaltete Mischung aus 8 Unzen concentrirter Schwefelsäure und 8 Unzen Weingeist von 0,830 durch die Trichterröhre hinzu, worauf sofort die Bildung und Destillation des salpetrigsauren Aethyloxyds erfolgt. Anfangs giesst man kleine Mengen des schwefelsäurehaltigen Weingeists nach und nach hinzu, später mehre Unzen desselben auf einmal. Ist die Temperatur der Atmosphäre und der Flüssigkeit sehr niedrig, so reicht die bei der Reaction freiwerdende Wärme nicht aus, um allen Salpetrigsäureäther in Dampf überzuführen; durch Umlegen eines warmen Tuches um die Entwickelungsflasche lässt sich die Verflüchtigung des bei 16°,4 C. siedenden Aethers leicht vervollständigen. Gewöhnlich geht die Operation schon ohne Anwendung äusserer Wärme zu Ende und das eingesenkte Thermometer zeigt constant den Siedepunkt des reinen Salpetrigsäureäthers. Man kühlt das Destillat mit Eis und Schneewasser, oder mit kaltem Brunnenwasser und erhält aus 10 Unzen KO,NO^3 5—6 Unzen salpetrigsaures Aethyloxyd (Feldhaus).

Erklärung. Wenn starke Salpetersäure und Weingeist aufeinander wirken, so geschieht eine theilweise Oxydation des letzte-

ren zu Aldehyd, Essigsäure etc. und eine Reduction der Salpetersäure zu salpetriger Säure, welche auf den Alkohol einwirkt, Wasser aus demselben ausscheidet und mit dem Aether desselben zu salpetrigsaurem Aethyloxyd zusammentritt. Bei Anwendung der salpetrigen Säure oder des salpetrigsauren Kalis wird eine Aldehydbildung vermieden.

Lässt man die Einwirkung der Salpetersäure zu heftig werden, so ist durch die dabei eintretende Erhitzung und die grosse Flüchtigkeit des Salpetrigsäureäthers kein gutes Resultat zu erwarten. Als Nebenprodukte bei Einwirkung der Salpetersäure auf Alkohol bilden sich auch die nicht flüchtigen Säuren Glykolsäure $C^4H^4O^6$, Glyoxylsäure $C^4H^4O^8$ und Oxalsäure $C^4H^2O^8$.

Reinigung. Der rohe Salpetrigsäureäther kann als Beimengungen enthalten: Wasser, Weingeist, Salpetersäure, salpetrige Säure, Essigsäure, Essigäther, Ameisensäure, Ameisensäureäther, reinen Aether, Aldehyd, Blausäure etc.

Durch Schütteln mit Wasser befreit man ihn vom Alkohol, durch verdünnte Kalilauge von freien Säuren und Aldehyd und durch Rectification von den beigemengten Aetherarten, deren Siedepunkt weit höher liegt, als der des salpetrigsauren Aethyloxyds.

Eigenschaften. Blassgelbe Flüssigkeit von 0,947 spec. Gew. bei + 15° C. und 16°,4 C. Siedepunkt (Liebig) von durchdringend ätherischem angenehmen Geruch nach Borsdorfer Aepfeln und Ungarwein, eingeathmet den Kopf stark einnehmend; von eigenthümlich stechendem Geschmack. Neutral. Durch längeres Stehen sowohl in gefüllten verstopften, als auch schneller in lufthaltenden Flaschen, so wie bei erneuten Destillationen, wird der Aether sauer. Mischt sich mit Weingeist in allen Verhältnissen. In 48 Theilen Wasser löslich.

Prüfung. Er muss neutral reagiren und darf sich bei'm Schütteln mit Aetzkali nicht bräunen, sonst ist er aldehydhaltig.

Anwendung. Der Salpeteräther findet für sich keine Anwendung; seine Mischung mit Weingeist ist gebräuchliche unter dem Namen Spiritus aetheris nitrosi.

Salpeteräther-Weingeist.

Spiritus Aetheris nitrosi. Spiritus nitrico-aethereus. Éther nitreux alcoolisé. Nitrous Éther.

Syn.: Versüsster Salpetergeist. Spiritus Nitri dulcis.

Darstellung. Die beste Methode wäre die durch Vermischen einer bestimmten Menge Salpetrigsäureäther mit höchst rectificirtem Weingeist. Doch steht dieser Bereitung die etwas schwierige Darstellung des reinen Salpetrigsäureäthers entgegen. Man kann die aus 1 Theil Stärkemehl und 10 Theilen Salpetersäure entwickelte salpetrige Säure in 100 Theile höchstrectificirten Weingeists leiten und die, diesen enthaltende Flasche möglichst durch nasse Tücher abkühlen. Nach vollendeter Absorption versetzt man die Flüssigkeit so lange unter Schütteln mit gebrannter Magnesia, bis die saure Reaction verschwunden ist, lässt absetzen und giesst die klare Flüssigkeit vom Bodensatze in kleine wohlzuverschliessende Flaschen.

Feldhaus schlägt vor, 8 Theile Aether nitrosus, 2 Theile Aether aceticus und 90 Theile Spiritus vini alcoholisatus von 0,810 zu mengen.

Die älteren Vorschriften lassen 24 Theile höchstrectificirten Weingeist mit 6 Theilen gewöhnlichem Scheidewasser mischen, von dem Gemische durch Destillation zwei Drittel abziehen und das Destillat auf dieselbe Weise mit gebrannter Magnesia behandeln, wie oben angegeben wurde.

Pharm. boruss. ed. VI. lässt 24 Unzen Spiritus vini alcoholisati mit 3 Unzen rauchender Salpetersäure mischen, bei gelindem Feuer destilliren, das Destillat mit gebrannter Talkerde entsäuern und die davon abgehobene Flüssigkeit rectificiren, wobei die erste Unze des Destillats weggegeben werden soll. Das spec. Gewicht soll 0,820—0,825 sein.

Erklärung. Sie ist dieselbe wie bei'm salpetrigsauren Aethyloxyde, mit dem Unterschiede, dass hier mehr Alkohol vorhanden ist, als durch die in Anwendung kommende salpetrige Säure zersetzt werden kann und der entstandene Salpeteräther sich in dem überschüssigen Weingeiste auflöst. Das Gleiche gilt bei der älteren Methode, wo sich neben Salpeteräther auch Aldehyd und Essigäther bilden.

Eigenschaften. Der Salpeterätherweingeist ist in seinen meisten Eigenschaften dem Salpeteräther ähnlich, nur ist er minder flüchtig, riecht und schmeckt weniger stark, und hat ein spec. Gew. = 0,820 bis 0,825. Das aus Aether und Weingeist gemischte oder mit salpetriger Säure bereitete Präparat hält sich besser als das nach der älteren Methode durch Destillation gewonnene, welches bald sauer wird durch Bildung von Salpetersäure. Mit Wasser lässt es sich in allen Verhältnissen mischen.

Prüfung. Der Salpeterätherweingeist soll vollständig neutral sein, jedoch reagirt er meist ein wenig sauer. Man hat sich vielfach bemüht, ihm diese Eigenschaft zu nehmen und wird nur dazu gelangen, wenn man ihn vollständig vor dem Luftzutritte schützt. Ihm diese Säure durch Destillation über kohlensaures Kali zu nehmen, ist nicht anzurathen, weil er dadurch leicht zersetzt wird. Mit Wasser vermischt darf er keinen ölartigen Körper fallen lassen, in welchem Falle eine salzsäurehaltige Salpetersäure zu seiner Bereitung angewandt worden sein kann. Man erkennt diesen Fehler auch, wenn man ihn mit etwas Wasser und salpetersaurem Silberoxyd vermischt und dann anzündet. War er mit einer solchen Säure bereitet, so wird im Rückstande Chlorsilber zu finden sein. ½ Unze Spirit. aeth. nitrosi, mit ½ Drachme trockenen Aetzkalis 5 Minuten lang im Wasserbade in einem Glase mit gutschliessendem Glasstöpsel erhitzt, dann mit 4—5 Unzen Wasser verdünnt und mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, entfärbt 16 Gran in Wasser gelöstes krystall. übermangansaures Kali augenblicklich (Feldhaus).

Anwendung. Zum innerlichen Gebrauche in Tropfen und Mixturen, wobei das sauer gewordene Präparat leicht Zersetzungen, Färbungen und Gasentwickelungen mit organischen Körpern hervorbringt und zum Zerspringen der Gläser Veranlassung gibt.

Mit Eisenmitteln, z. B. mit Spiritus Ferri chlorati aethereus färbt es sich dunkel, wegen Bildung von Stickoxyd-Eisenoxydulsalz.

Essigsaures Aethyloxyd.

Aether aceticus. Éther acetique. Acetic Ether.

Syn.: Essigäther. Naphta aceti. Acetas aethylicus.

Formel. $C^4H^5O,C^4H^3O^3$. Aequivalent = 88.
Entdecker. Graf von Lauraguais (Duc de Brancas), 1759.

Darstellung des Essigäthers.

Pharm. bor. ed. VII. lässt 25 Theile kryst. essigsaures Natron völlig entwässern, dann mit einem Gemisch aus 20 Theilen concentrirter Schwefelsäure von 1,845 spec. Gew. und 12 Theilen Spiritus vini rectificatissim. von 0,830 spec. Gew. übergiessen, das Gemisch im Destillirgefässe über Nacht maceriren, dann aus dem Wasserbade destilliren. Das Destillat wird durch kohlensaures Kali von Säure befreit, mit gleichem Gewicht essigsaurer Kalilösung von 1,180 spec. Gew. geschüttelt, der Essigäther abgehoben und über völlig entwässertes Chlorcalcium oder trockenes essigsaures Kali rectificirt. Sein spec. Gew. soll = 0,900 bis 0,904 bei 15° C. sein. Mit gleichem Volumen Wasser geschüttelt, soll sich das Volumen des Wassers nur um $^1/_{10}$ vermehren.

Reinigung. Von Weingeist befreit man den Essigäther durch Schütteln mit Wasser, oder Kalilauge, oder Chlorcalcium; von freier Säure (Essigsäure und schwefliger Säure) durch Schütteln mit Kalilauge, oder Aetzkalk, oder kohlensaurem Kali, welche aber nicht zu lange und auch nicht in der Wärme einwirken dürfen, weil sie sonst den Essigäther zersetzen.

Zur Entfernung des etwa vorhandenen freien Aethers dient die fractionirte Destillation, da Aether bei 36° C., Essigäther aber erst bei 74° C. siedet.

Das Wasser entzieht man durch Chlorcalcium und abermalige Rectification.

Erklärung. Die Bildung des Essigäthers, welche, wie angegeben, auch durch Destillation von Alkohol mit starker Essigsäure, aber nicht vortheilhaft erlangt werden kann, gründet sich auf die Zersetzung, welche Salze mit flüchtigen Säuren bei'm Erhitzen mit saurem schwefelsauren Aethyloxyd erleiden. In diesem Falle zerlegt sich das saure schwefelsaure Aethyloxyd mit essigsaurem Natron in saures schwefelsaures Natron und in essigsaures Aethyloxyd.

Eigenschaften. Der Essigäther ist eine farblose Flüssigkeit von ausserordentlich angenehmem eigenthümlichen Geruch und ätherischem Geschmack. Sein spec. Gewicht ist = 0,90, er siedet bei 74° C., ist wie alle Aetherarten sehr brennbar und brennt mit gelber Flamme. Er löst sich in 7 Theilen Wasser (nach Thénard), in 12 Theilen Wasser (Becker und Marsson)

und kann in jedem Verhältnisse mit Weingeist und Aether gemischt werden. Für sich ist er ziemlich unveränderlich; im gelösten Zustande säuert er sich. Mit Alkalien erhitzt, zersetzt er sich in essigsaures Salz und Alkohol.

Prüfung. Das specifische Gewicht allein ist bei der Untersuchung des Essigäthers nicht entscheidend, da er bei richtigem specifischen Gewicht immer noch Weingeist oder Wasser enthalten kann; Aethergehalt verringert sein specifisches Gewicht. Man erkennt jene Beimischungen an seiner grösseren Löslichkeit im Wasser, als oben angegeben wurde. Er muss sich ferner leicht und ohne Rückstand zu lassen, verflüchtigen, neutral reagiren und durch HS keinen Metallgehalt zu erkennen geben.

Anwendung. Der Essigäther wird für sich zum innerlichen Gebrauche benutzt und macht einen Bestandtheil der Tinctura Ferri acetici aetherea aus.

Essigätherhaltiger Weingeist.

Spiritus acetico-aethereus. Éther acétique alcoolisé.

Syn.: Liquor anodynus vegetabilis.

Ist eine Mischung von 3 Th. höchst rectificirtem Weingeist mit 1 Theil Essigäther und muss alle Eigenschaften des Essigäthers, nur leichtere Löslichkeit im Wasser und minder starken Geruch als dieser besitzen. Spec. Gew. = 0,845 bis 0,850.

Haloidäther.

Trifft Alkohol unter günstigen Bedingungen mit Wasserstoffsäuren zusammen, so verliert er 2 Aequivalente Wasser und letztere werden durch 1 Aequivalent Wasserstoffsäure ersetzt. Es entstehen so die Haloidäther, welche als Verbindungen des Aethyls mit den Halogenen Chlor, Brom, Jod, Cyan angesehen werden. Analog verhalten sich Schwefel-, Selen- und Tellurwasserstoff.

Chloräthyl.

Syn.: Leichte Salznaphta. Aethylchlorür. Aethylchlorid.

Formel = C^4H^5Cl. Aequivalent = 64,5.

Darstellung.
a) Man sättigt absoluten Alkohol oder höchst rectificirten Weingeist mit salzsaurem Gas, destillirt das Gemisch bei sehr gelinder

Wärme, leitet den Dampf des Chloräthyls durch eine mit Kochsalzlösung theilweise gefüllte Woulffsche Flasche, um ihn zu waschen und nun in eine gut erkältete Vorlage, um das schon bei 12°,5 C. siedende Chloräthyl zu condensiren (Basse und Boullay).

b) Thénard destillirt ein Gemisch aus gleichen Volumen absoluten Alkohols und stärkster Salzsäure.

c) Man destillirt 2 Theile geschmolzenes und gepulvertes Kochsalz mit einem Gemisch aus 1 Theil concentrirter Schwefelsäure und 1 Theil absoluten Alkohols, sammelt das Destillat in der stark gekühlten Vorlage, giesst es, sobald es 1 Theil beträgt, in die Retorte zurück und destillirt abermals.

So erhält man 1/3 des Alkohols Chloräthyl (Basse, Gehlen, Pfaff).

d) Es bildet sich auch Chloräthyl bei Destillation von Weingeist mit folgenden Chlorverbindungen: $SnCl^2$, $SbCl^3$, $SbCl^5$, ZnCl, $BiCl^3$, Fe^2Cl^3, Chlorphosphor, Chlorschwefel, Al^2Cl^3, $PtCl^2$; dem Chloräthyl ist jedoch meistens auch Aether beigemengt.

Reinigung. Von beigemengter Säure durch Schütteln mit schwacher Kalilauge, oder Rectification über Talkerde. (Kohlensaures Alkali darf nicht benutzt werden, weil mit der entweichenden Kohlensänre viel Chloräthyl gasförmig hinweggeführt wird.)

Vom Weingeist reinigt man das Chloräthyl durch Schütteln mit Wasser, oder Kochsalzlösung, oder verdünnter Kalilauge.

Eigenschaften des Chloräthyls. Ueber + 12°,5 C. ein farbloses Gas. Bei niederen Temperaturen bis —29° C. eine wasserhelle dünne tropfbare Flüssigkeit. Bei sehr tiefen Kältegraden krystallisirt es in Würfeln. Neutral, von durchdringend ätherischem Geruch und süsslich gewürzhaftem hintennach knoblauchartigen Geschmack.

Spec Gew. 0,869 bei 0° C. (Pfaff), 0,874 bei 5° C. (Thénard).

Siedet bei 12° C. (Thénard), bei 12°,5 C. (Gehlen).

Es löst sich in 50—60 Th. Wasser. Die süss und kräftig schmeckende Lösung reagirt neutral und wird durch Silberlösung nicht getrübt. Mischt sich mit Weingeist und Aether.

Vereinigt sich mit Fe^2Cl^3, $SnCl^2$ und $SbCl^5$ zu krystallisirbaren Verbindungen.

Verbrennt mit grüner und gelber, russender Flamme unter Entwickelung von Salzsäure.

Wässrige Kalilauge wirkt wenig zersetzend auf Chloräthyl; weingeistige Kalilösung zersetzt es rascher unter Bildung von Chlorkalium und Weingeist.

Ammoniakgas und Chloräthyldampf mit einander erhitzt geben Salmiak und ölbildendes Gas. $C^4H^5Cl + H^3N = H^4NCl + C^4H^4$.

Gechlortes Chloräthyl.

Bei langsamer Einwirkung von Chlorgas auf Chloräthyl entstehen durch Einführung von Chlor an die Stelle des Wasserstoffs neben und nach einander folgende Verbindungen:

Monochloräthylchlorid $= C^4ClH^4Cl$, eine wasserhelle sehr dünne Flüssigkeit von 1,174 spec. Gew. bei 17° C. und 64° C. Siedepunkt.

(Isomer mit dem Aethylenbichlorid $C^4H^4Cl^2$, welches aber 1,247 spec. Gew. und 86° C. Siedepunkt zeigt.)

Dichloräthylchlorid = $C^4Cl^2H^3Cl$ = $C^4H^3Cl^3$ (Chloroform des Vinyls) eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von 1,372 spec. Gew. und 75° C. Siedepunkt; von ätherisch süssem Geruch und Geschmack, bei'm Einathmen betäubend.

Trichloräthylchlorid = $C^4Cl^3H^2Cl$, eine der vorigen ähnliche Flüssigkeit von spec. Gew. 1,530. Siedet bei 102° C.

Tetrachloräthylchlorid = C^4Cl^4HCl, ölige Flüssigkeit von aromatischem Geruch, 1,64 spec. Gew., bei 146° C. siedend.

Pentachloräthylchlorid = C^4Cl^5Cl = C^4Cl^6 (Anderthalbchlorkohlenstoff), krystallisirt in farblosen rhombischen Säulen, ist beinahe geschmacklos, aber von aromatischem, betäubenden Geruch; von 2,0 spec. Gew. und 182° C. Siedepunkt. Bildet sich auch bei'm Hindurchleiten des Chloroforms durch glühende Röhren (vergl. S. 88).

Ein Gemisch solcher Chlorsubstitutionsprodukte des Chloräthyls, namentlich von Tri- und Tetrachloräthylchlorid ist der von Aran und Mialhe zur Hervorbringung localer Gefühllosigkeit empfohlene Aether anaestheticus = $C^4\left\{\begin{matrix}H^n\\Cl^n\end{matrix}\right\}{}^5Cl$ dessen spec. Gew. zwischen 1,2 und 1,6 bei 17° C. und dessen Siedepunkt zwischen 64 und 130° C. schwankend angegeben wird; nach Mialhe soll der letztere zwischen 110—130° C. liegen.

Darstellung. In einem grossen Kolben, auf dessen Boden sich eine Schicht Wasser befindet, lässt man Chlorgas und Chloräthylgas treten, stellt den Apparat an einen schattigen Ort und lässt nur anfangs mittelst eines Spiegels einige Sonnenstrahlen auf ihn fallen. Unter dem Wasser des Kolbens sammelt sich ein Oel, welches entwässert und durch fractionirte Destillation in die eben genannten Substitutionsprodukte geschieden wird.

Der Einfluss des Sonnenlichts kann ganz entbehrlich gemacht werden, wenn man dem Chloräthyl das Chlorgas im Entstehungsmomente darbietet. Zu der, in 2 mit einander communicirenden schmalen hohen Kolben befindlichen Chlormischung leitet man das Chloräthylgas. Das Produkt bleibt bei der Mischung zurück und wird später davon abdestillirt.

Schwerer Salzäther (schwere Salznaphta, Chloräther, huile chloralcoolique).

Von Scheele und Westrumb zuerst dargestellt.

Nach Scheele destillirt man 3 Theile Weingeist mit 1 Theil concentrirter Schwefelsäure, 3 Theilen Kochsalz und 1 Theil Braunstein. Aus dem Destillate scheidet Wasserzusatz den schweren Salzäther, welcher von der überstehenden Flüssigkeit geschieden, durch Waschen mit Kalilauge entsäuert und mittelst CaCl entwässert wird.

Der schwere Salzäther ist eine farblose dünnölige Flüssigkeit von schwankender Zusammensetzung, wie die verschiedenen Angaben der Chemiker über spec. Gew. und Siedepunkt desselben beweisen.

Das spec. Gew. des schweren Salzäthers fand Pfaff = 1,084, A. Vogel = 1,134 und Liebig = 1,227.

Der Siedepunkt schwankt zwischen 100, 112 und 125° C.

Der schwere Salzäther ist wenig löslich im Wasser, reagirt neutral, riecht durchdringend gewürzhaft, schmeckt feurig gewürzhaft und brennt mit grüngelber Flamme. Mit weingeistigem Kali gemischt, darauf Wasser zugefügt, scheidet der schwere Salzäther nach Liebig Chloroform aus. Derselbe Chemiker fand viel Aldehyd in dem schweren Salzäther. Nach

den Untersuchungen Lieben's ist der schwere Salzäther ein Gemenge aus Acetal und Chlorderivaten desselben, nämlich dem Mono-, Di- und Trichloracetal, sowie von Chloral.

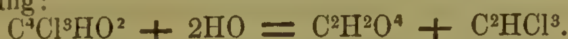
Acetal (Aldehyd-Diaethyloxyd) $= 2C^4H^5O, C^4H^4O^2$, siedet bei 104° C. Siehe S. 152.

Monochloracetal $= 2C^4H^5O, C^4ClH^3O^2$, von 1,0195 spec. Gew. und 155° C. Siedepunkt. Wird weder kalt noch heiss durch salpetersaures Silberoxyd gefällt.

Dichloracetal $= 2C^4H^5O, C^4Cl^2H^2O^2$ von 1,1383 spec. Gew. bei 14° C. und 180° C. Siedepunkt. Gibt mit AgO,NO^5 erhitzt Chlorsilberniederschlag.

Trichloracetal $2C^4H^5O, C^4Cl^3HO^2$. Siedet bei 186° C.

Chloral $= C^4Cl^3HO^2$ von 1,5 spec. Gew.; siedet bei 94° C. Farbloses Oel von sehr starkem angenehmen Geruch. Gibt mit AgO,NO^5 keine Fällung. Zerfällt mit Kalilauge erwärmt in ameisensaures Kali und Chloroform nach der Gleichung:



$$C^4Cl^3HO^2 + 2HO = C^2H^2O^4 + C^2HCl^3.$$

Der officinelle Salzätherweingeist (Spiritus muriatico-aethereus, Spiritus aetheris chlorati, Éther muriatique alcoolisé; Spiritus salis dulcis, versüsster Salzgeist)

ist eine Auflösung des schweren Salzäthers in Weingeist.

Die Hannöv. Pharm. (1861) lässt auf 48 Unzen höchst rectificirten Weingeist 12 Unzen concentrirte Schwefelsäure, 16 Unzen Kochsalz und 6 Unzen gepulverten Braunstein nehmen, davon 36 Unzen abdestilliren, das Destillat mit einer Lösung von KO,CO^2 in gleichen Theilen Wasser entsäuern und bei guter Abkühlnng und sehr mässigem Feuer rectificiren. Das specifische Gewicht des Präparats soll 0,835bis 0,845 sein, die Reaction neutral, der Geruch eigenthümlich ätherisch und der Geschmack aromatisch.

Gechlorter Aether.

Bei Einwirkung von trocknem Chlorgas auf Aether, wobei anfangs der letztere gut abgekühlt werden muss, um dessen Entflammung zu verhindern, entstehen nach und nach die folgenden Substitutionsprodukte neben Salzsäure:

Dichloräther $2(C^4Cl^2H^3O)$,
Pentachloräther (C^4Cl^5O, C^4Cl^5O), zuletzt
Anderthalb-Chlorkohlenstoff $C^4Cl^5Cl = C^4Cl^6$ und
Chloraldehyd $C^4Cl^4O^2$ (Regnault, Malaguti).



$$(C^4Cl^5O, C^4Cl^5O) = C^4Cl^4O^2 + C^4Cl^6.$$

Bromäthyl $= C^4H^5Br$. Aequivalent $= 109$.

Darstellung. Man fügt zu 1 Th. in einer tubulirten Retorte befindlichen Phosphor und 40 Theilen Weingeist von 0,834 spec. Gew. nach und nach 8 Th. Brom, destillirt nach Verschliessung des Tubulus bei gelinder Wärme und scheidet aus dem in der abgekühlten Vorlage gesammelten Destillate das Bromäthyl durch Wasser, dem zur Entfernung der anhängenden Säure etwas Kali zugefügt ist (Serullas).

Reynoso nimmt auf 320 Theile Alkohol 400 Theile Brom und 32 Theile Phosphor. Man bringt den Alkohol in ein Glasgefäss, fügt wenig Brom hinzu, bewegt und kühlt ab. Zur Lösung wirft man jetzt einige Stückchen Phosphor, indem man die Mischung durch eiskaltes Wasser abkühlt. Man bringt auf's Neue Brom hinzu, dann wieder Phosphor und so fort. Wenn alles Brom eingetragen ist, lässt man die Mischung abkühlen, bringt das letzte Stückchen Phosphor ein und schüttelt gut durch. Die Mischung erscheint jetzt farblos oder nur wenig gefärbt.

Die Einwirkung des Broms und Phosphors auf den Alkohol lässt sich durch die Gleichung versinnlichen:



$$6(C^4H^6O^2) + P + 5Br = 5(C^4H^5Br) + (C^4H^5O,2HO,PO^5) + 4HO.$$

Wollte man zu dem Gemisch Wasser zusetzen und nun destilliren, so würde man keine Spur Bromäthyl gewinnen. Deshalb destillirt man das Gemisch ohne Wasserzusatz, bis der Retorteninhalt anfängt zu schäumen und schwarz zu werden. Das Destillat mischt man mit Wasser, wäscht das ausgeschiedene Bromäthyl mit kalihaltigem Wasser, entfernt durch CaCl die Feuchtigkeit und rectificirt.

Eigenschaften des Bromäthyls. Farblose Flüssigkeit von 1,40 spec. Gew. von ätherischem Geruch, unangenehm süsslichen, brennenden Geschmack und wenig löslich in Wasser.

Jodäthyl = C^4H^5J. Aequivalent = 156.

Von Gay-Lussac 1815 entdeckt, der es durch Destillation des absoluten Alkohols mit Jodwasserstoffsäure darstellte.

Serullas benutzte die Einwirkung von 1 Theil Phosphor und 16 Theilen Jod auf 40 Theile Weingeist von 0,834 spec. Gewicht zur Gewinnung desselben.

Nach R. F. Marchand schüttet man in eine Flasche von 1/2 Liter Rauminhalt 50 Gramme Jod und 300 Gramme absoluten Alkohol, senkt in die braune Lösung eine Phosphorstange, welche durch einen unten spiralförmig gewundenen Platindraht, der oben im luftdicht schliessenden Kork befestigt ist, gehalten wird, schüttelt die Flüssigkeit nach ihrer Entfärbung, um den Rest des Jods zu lösen, trägt wiederholt frisches Jod hinein, entfärbt immer wieder durch die Phosphorstange und so fort, destillirt die entfärbte Flüssigkeit nach der Entfernung des Phosphors bis auf 1/5 und scheidet durch Wasser das Jodäthyl vom Weingeist.

So liefern 252 Th. Jod, unter Verzehrung von 63,5 Th. Phosphor nur 146 Theile Jodäthyl. Von einem Phosphorgehalt kann es durch Destillation mit etwas Jod, dann durch Schütteln mit etwas Quecksilber bis zur Entfärbung und Destillation befreit werden. Durch längeres Zusammenstellen mit CaCl und Rectification wird es entwässert.

Reynoso nimmt auf 290 Theile Alkohol 630 Theile Jod und etwas mehr als 32 Theile Phosphor. Nach ihm findet der Process nach der Gleichung statt:



$$6(C^4H^6O^2) + P + 5J = 5(C^4H^5J) + (C^4H^5O,2HO,PO^5) + 4HO.$$

Man bringt etwas Jod in die ganze Weingeistmenge und wenn es sich gelöst hat, wirft man zur Lösung ein Stückchen gut abgetrockneten Phosphor, bewegt das Gefäss, stellt es in eiskaltes Wasser und fährt so fort mit dem abwechselnden fractionirten Eintragen von Jod und Phosphor, bis die abgewogenen Mengen beider aufgebraucht sind. Vor jedem neuen Eintragen lässt man die Mischung sich wieder abkühlen. Gegen das Ende lagert sich eine Schicht Jodäthyl ab; man darf durchaus nicht mit Wasser verdünnen, weil sonst das gebildete Jodäthyl theilweise wieder zerstört würde. Man giesst vielmehr das Flüssige von etwas gebildetem rothen Phosphor in die Retorte ab und destillirt, bis eine Probe des Destillats mit Wasser nicht mehr trübe wird. Das Destillat behandelt man mit schwach alkalischem Wasser, entwässert das abgeschiedene Jodäthyl durch reines Chlorcalcium und rectificirt es.

Eigenschaften des Jodäthyls. Eine wasserhelle Flüssigkeit von starkem eigenthümlichen Geruch, neutral, von 1,921 spec. Gew. bei 23° C.

und bei 64°,6 C. siedend. Löst sich leicht in Weingeist, aber nur sehr wenig in Wasser. Färbt sich an der Luft durch freiwerdendes Jod sehr schnell rosenroth. Chlorgas, Salpetersäure, concentrirte Schwefelsäure scheiden daraus rasch Jod ab. Auf glühende Kohlen getröpfelt, entwickelt es violette Dämpfe, ohne sich zu entflammen.

Fein zertheiltes Zink, mit Jodäthyl in zugeschmolzener Glasröhre auf 150° C. erhitzt, bildet Jodzink und bei'm Oeffnen der Glasröhre entweichen ölbildendes Gas C^4H^4, Aethylwasserstoffgas C^4H^6 und zuletzt fast reines Aethylgas (C^4H^5,C^4H^5).

Quecksilber, mit Jodäthyl dem Sonnenlichte ausgesetzt, bildet anfangs Quecksilberjodür, später Quecksilberjodid und es entwickelt sich fast reines Aethylgas.

Die Legirungen des Arsens, Antimons, Zinns, Bleis, Wismuths etc., mit Kalium oder Natrium, mit Jodäthyl zusammengebracht, liefern Jodkalium oder Jodnatrium und die Aethylverbindungen der genannten Metalle: Arsenäthyl, Antimonäthyl, Zinnäthyl, Bleiäthyl, Wismuthäthyl etc.

Nach Wurtz besitzt das Jodäthyl (auch das Jodbutyl) die Eigenschaft, trockne Silbersalze zu zerlegen; so lässt sich kohlensaures Aethyloxyd aus kohlensaurem Silberoxyd und Jodäthyl gewinnen.

Schwefeläthyl $= (C^4H^5S,C^4H^5S)$. Aequivalent $= 90$.

Entsteht bei Einwirkung von Chloräthyl auf eine alkoholische Lösung von KS. Es ist eine farblose, knoblauchartig riechende, ätherische Flüssigkeit von 0,825 spec. Gew. bei 20° C. und 73° C. Siedepunkt.

Schwefelwasserstoff-Schwefeläthyl, Aethylmercaptan $= C^4H^5S,HS = C^4H^6S^2$. Aequivalent $= 62$.

Entsteht bei Einwirkung von C^4H^5Cl auf KS,HS in alkoholischer Lösung. Farblose, ätherisch lauchartig riechende Flüssigkeit von 0,842 spec. Gew. bei 15° C. und bei 36° C. siedend.

Schwefeläthyl-Schwefelquecksilber = Quecksilber-Mercaptid $= C^4H^5S,HgS$, Aequivalent $= 161$,

bildet farblose fettglänzende Krystallschuppen, unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist, bei 86° C. zu Oel schmelzend.

Cyanäthyl $= C^4H^5,C^2N = C^6H^5N$ (Propionitril), Aequivalent $= 55$, entsteht bei der Destillation gleicher Theile Cyankaliums und äther-schwefelsauren Kalis, sowie bei Destillation des propionsauren Ammoniumoxyds $H^4NO,C^6H^5O^3$ mit wasserfreier Phosphorsäure:



$$H^4NO,C^6H^5O^3 + 4PO^5 = 4(HO,aPO^5) + C^6H^5N.$$

Das Cyanäthyl oder Propionitril ist eine farblose ätherartige Flüssigkeit von 0,789 spec. Gew. und 80° C. Siedepunkt. Mit Kalilauge gekocht liefert es unter Ammoniakentwickelung propionsaures Kali $= KO,C^6H^5O^3$.

Kalium, auf Cyanäthyl wirkend, entwickelt Aethylwasserstoffgas C^4H^6, bildet KCy und eine mit Cyanäthyl polymere organische Basis, das Cyanäthin $= C^{18}H^{15}N^3$. Dieses erscheint in weissen perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 190° C. schmelzen, bei 280° C. unter theilweiser Zersetzung sieden, wenig in kaltem, leicher in siedendem Wasser und im Weingeist sich lösen und mit Säuren leicht krystallisirbare, bitterlich herbschmeckende Salze bilden.

Aethyl $= (C^4H^5,C^4H^5)$, Aequivalent $= 58$,

wurde zuerst von Frankland (Isolirung des Aethyls, Marburg 1849) aus dem Jodäthyl durch Erhitzen desselben mit Zink auf 150° C. in zugeschmolzenen Röhren isolirt. $2C^4H^5J + 2Zn = 2ZnJ + (C^4H^5,C^4H^5)$.

Das Aethyl ist ein farb- und geruchloses Gas von 2,0 spec. Gewicht (atmosphärische Luft $= 1,0$); noch gasförmig bei — 18° C. Bei stärkerer Abkühlung (bei — 23° C.) und Druck verdichtet es sich zu einer tropfbaren, farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit. Unlöslich im Wasser, leicht löslich im Alkohol. Lässt sich entzünden und brennt mit stark leuchtender weisser Flamme.

Chlorgas wirkt im Dunkeln nicht auf Aethylgas; im Lichte gibt es damit eine flüssige farblose Verbindung. Schwefelsäure, Salpetersäure und Chromsäure wirken nicht auf Aethyl ein. Ueberhaupt erscheint das isolirte Aethyl durchaus nicht so verbindungsfähig, wie man aus den zahlreichen Verbindungen, die es durch Auswechselung eingeht, schliessen sollte.

Aethylamin $= C^4H^5,H^2N = C^4H^7N$. Aequivalent $= 45$.

Entsteht bei'm Kochen des cyansauren Aethyloxyds und des Aethylharnstoffs mit Kalilauge:



$$C^4H^5O,C^2NO + 2(KO,HO) = 2KO,C^2O^4 + C^4H^7N;$$

ferner bei Einwirkung des Ammoniaks auf Bromäthyl;
bei Einwirkung des Jodwasserstoff-Ammoniaks auf Alkohol oder Aether;
bei der trockenen Destillation des Alanins $C^6H^7NO^4$, nach der Gleichung $C^6H^7NO^4 = C^4H^7N + C^2O^4$.

Das Aethylamin findet sich, nach Anderson, begleitet von zahlreichen anderen flüchtigen organischen Basen im stinkenden Thieröl.

Darstellung.

a) Man leitet in ein bis zum gelinden Sieden erhitztes Gemisch aus gleichen Volumen absoluten Alkohols und Jodäthyls längere Zeit wasserfreies Ammoniakgas, in der Art, dass die verdampfte Flüssigkeit wieder verdichtet wird und in die siedende Mischung zurückfliessen kann. Nach dem Erkalten und ferneren Sättigen mit Ammoniakgas lässt man die Flüssigkeit einige Tage stehen, bis sie sich mit Wasser nicht mehr trübt, verdampft sie dann im Wasserbade zur Trockne und leitet das durch vorsichtiges Erwärmen des Salzrückstandes mit Kalilauge entwickelte Aethylamingas in Wasser, oder wenn man wasserfreies Aethylamin haben will, nach dem Trocknen durch Kalihydrat, in ein unter 0° C. abgekühltes Glasrohr, welches nachher zugeschmolzen wird (Wöhler).

b) Man mengt Harnstoff mit 5 Theilen ätherschwefelsauren Kalks und einem Ueberschuss von Aetzkalk, erhitzt das wohlgetrocknete Gemisch in einer Retorte mit Vorlage, welche letztere Salzsäure enthält. Es entwickelt sich Aethylamin, welches von der Salzsäure zurückgehalten wird. Man dampft den Inhalt der Vorlage im Wasserbade zur Trockne ab, zieht das Salz mit einem Gemisch von Aether und Alkohol aus, wobei Salmiak ungelöst bleibt, während salzsaures Aethylamin sich löst und nach Verdunstung des Aetheralkohols als zerfliessliches Salz hinterbleibt. Mit einem Alkali erhitzt, entwickelt dasselbe Aethylamingas (Tuttle).

Eigenschaften. Das Aethylamin bildet eine leicht bewegliche, durchsichtige Flüssigkeit von durchdringendem ätherisch-ammoniakalischen Geruch. Selbst in einem Kältegemisch aus Aether und fester Kohlensäure wird es nicht fest. Spec. Gew. des flüssigen Aethylamins bei 8° C. $= 0,6964$. Es siedet schon bei 18°,7 C. Bläut geröthetes Lacmuspapier und erzeugt mit Salz-

säure weisse Nebel. Wirkt fast so ätzend wie Kalihydrat. Angezündet brennt es mit bläulicher Flamme. Mit Wasser mischt es sich in jedem Verhältnisse.

Es scheidet das Ammoniak und die meisten Schwermetalloxyde aus ihren Salzen ab und löst Thonerdehydrat und CuO,HO auf.

Salzsaures Aethylamin = C^4H^7N,HCl, Aequivalent = 81,5, bildet blättrige oder prismatische Krystalle, die bei 77° C. schmelzen und bei 320° C. sublimiren.

Man kennt auch:
- ein Diäthylamin = $(C^4H^5)^2HN$ = $C^8H^{11}N$, Aequivalent = 73,
- ein Triäthylamin = $(C^4H^5)^3N$ = $C^{12}H^{15}N$, Aequivalent = 101,
- ein Teträthylammoniumoxydhydrat = $(C^4H^5)^4NO,HO$ (dem Aetzkali gleichend, von ätzendem, sehr bitteren Geschmack),
- ein Methylo-triäthylammoniumoxydhydrat = $C^2H^3,(C^4H^5)^3NO,HO$ etc.

Aldehyd.

Formel = $C^4H^4O^2$ = C^4H^3O,HO (Acetyloxydhydrat) = $C^4H^3O^2H$ (Acetylwasserstoff).

Aequivalent = 44.

Geschichtliches. Von Döbereiner entdeckt (sein leichter Sauerstoffäther), von Liebig genauer untersucht und benannt (nach Alkohol dehydrogenatum, abgekürzt zu Aldehyd). Vergl. L. Gmelin's Handb. d. Chem. Bd. VI. S. 611.

Bildung. Aldehyd entsteht:
- bei directer Oxydation des Weingeists vermittelst des durch Platinmohr verdichteten Sauerstoffgases der atmosphärischen Luft;
- bei Zersetzung des Aethers durch Glühhitze, durch Luft und Platinmohr;
- bei Oxydation des Alkohols vermittelst Salpetersäure, Chromsäure, Uranoxyd oder Braunstein und Schwefelsäure;
- bei Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure auf Albumin, Fibrin, Caseïn, Milchzucker, Milchsäure, namentlich auf letztere;
- bei der trockenen Destillation des milchsauren Kupferoxyds, des Holzes u. a. S;
- bei'm Hindurchleiten von Hanföl durch schwach glühende Röhren;
- bei Einwirkung des Chlors auf Weingeist etc.

Darstellung.

a) Nach Liebig. Man destillirt bei sehr gut abgekühlter Vorlage 2 Theile 80 grädigen Weingeist mit 3 Theilen Braunstein, 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 2 Theilen Wasser, bis 3 Theile übergegangen sind; rectificirt das Destillat über gleichviel Chlorcalcium und das 1½ Theile betragende Rectificat noch einmal über gleichviel Chlorcalcium, bis ¾ Theile überdestillirt sind. Dann mischt man das Destillat mit seinem doppelten Volumen Aether, umgibt die Flasche mit eiskaltem Wasser und leitet wasserfreies Ammoniakgas bis zur Sättigung hinein.

Es krystallisirt Aldehyd-Ammoniak, welches man mit Aether wäscht und an der Luft trocknet. Zur Abscheidung des Aldehyds löst man 2 Theile Aldehyd-Ammoniak in 2 Theilen Wasser, fügt ein Gemisch aus 4 Theilen Wasser und 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure hinzu und destillirt aus dem schwach erwärmten Wasserbade bei steigender Wärme; man hört auf zu destilliren, sobald das Wasser in diesem zu sieden beginnt. Die Abkühlung muss möglichst gut sein, da der Aldehyd schon bei 21°,8 C. in's Sieden kommt; er wird zuletzt durch Chlorcalcium entwässert.

b) Nach Rogers werden gleiche Theile zerriebenen zweifach chromsauren Kalis und Weingeists von 0,842 spec. in eine hinreichend geräumige Retorte, die mit Tubulus und Trichterrohr versehen ist, eingetragen und $1^1/_3$ des angewandten chromsauren Kalis concentrirte Schwefelsäure in kleinen Portionen zugegossen. Die dabei entstehende Wärme ist hinreichend, um den grössten Theil des gebildeten Aldehyds zu verflüchtigen, der in einer gut gekühlten, mit Gasleitungsrohr versehenen Vorlage condensirt wird. Durch langsam gesteigerte Wärme wird der Aldehyd endlich völlig übergetrieben, das Destillat mit gleichem Volumen Aether gemischt und durch Einleiten von Ammoniakgas Aldehyd-Ammoniak in Krystallen gewonnen. Die weitere Behandlung ist wie bei Liebig's Verfahren

c) Nach Städeler. In eine tubulirte Retorte, die mit Kochsalz und Schnee abgekühlt wird, bringt man 150 Theile sauren chromsauren Kalis in erbsengrossen Stücken und fügt nach und nach ein mit derselben Kältemischung abgekühltes Gemisch von 200 Theilen concentrirter Schwefelsäure, 150 Theilen Weingeist und 60 Theilen Wasser hinzu. Sobald alles in die Retorte gebracht ist, entfernt man die Kältemischung, worauf von selbst Sieden eintritt, welches man zuletzt durch einige untergelegte Kohlen unterstützt.

Zur Aufsammlung des Destillats ist an die Retorte eine tubulirte Vorlage gelegt, aus deren Tubulus ein Schlangenrohr das Destillat zu 2 mit einander verbundenen Kölbchen führt, von welchen das zweite mit Aether grösstentheils gefüllt ist und die beide mit einer Kältemischung umgeben sind.

Die Vorlage wird gelinde erwärmt, sobald sich Flüssigkeit darin verdichtet und das Schlangenrohr mit 50 bis 60° C warmem Wasser umgeben. Bei solcher Leitung der Operation bleiben in der Vorlage der Alkohol, der gebildete Essigäther und das Acetal zurück, während der ungemein flüchtige Aldehyd sich in den beiden vorgelegten Kolben ansammelt. Man vereinigt zuletzt den Inhalt beider Kolben und sättigt ihn mit Ammoniak. Das erhaltene kryst. Aldehyd-Ammoniak zerlegt man nun nach Liebig's Vorschrift. 100 Theile Weingeist liefern so 40 Theile Aldehyd-Ammoniak.

Erklärung. Bei Einwirkung des aus dem Braunstein oder der Chromsäure freiwerdenden Sauerstoffs (wobei der erstere zu Manganoxydulsalz, die letztere zu Chromoxydsalz reducirt wird) auf Alkohol entstehen: Aldehyd (Siedepunkt 21°,8 C.), Acetal (siedet bei 104° C.), Essigsäure (siedet bei 119° C.), Essigäther (siedet bei 74° C.), Ameisensäure (siedet bei 98°,5 C.), Ameisenäther (siedet bei 55° C.), gemeiner Aether (siedet bei 36° C.), ätherschwefelsaures Aetherol (siedet bei hohen Temperaturen) und Kohlensäuregas. Da unter den gebildeten Flüssigkeiten der Aldehyd den niedrigsten Siedepunkt besitzt, so wird er bei den fractionirten Destillationen in den zuerst übergehenden Fractionen sich befinden, aber auch bei ungenügender Kühlung dampfförmig entweichen; daher die angegebenen Vorsichtsmassregeln genau zu befolgen sind.

Eigenschaften. Der Aldehyd bildet eine wasserhelle dünne Flüssigkeit von 0,790 spec. Gew. bei mittler Temperatur, von 0,801 bei 0° C. Er siedet bei 21°,8 C. Reagirt neutral. Riecht eigenthümlich ätherisch, erstickend. Mischt sich mit Wasser unter Erwärmung; ist auch mit Alkohol

und Aether in jedem Verhältnisse mischbar. Chlorcalcium scheidet ihn aus der wässrigen Lösung an die Oberfläche derselben ab.

Er ist leicht entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme.

Im Sonnenlicht, bei Gegenwart von Sauerstoffgas, geht er durch Aufnahme des letzteren rasch in Essigsäure über; besonders schnell geschieht diese Säuerung bei Gegenwart von Platinschwarz.

Mit salpetersaurem Silberoxyd, dem man etwas Aetzammoniakflüssigkeit zugesetzt hat, erwärmt, reducirt der Aldehyd metallisches Silber, das sich als Spiegel an das Glas anlegt und in Lösung befindet sich Essigsäure. Aldehyd reducirt aus alkalischer Kupferoxydlösung Kupferoxydul.

Mit Schwefelsäurehydrat vermischt, verdickt er sich, wird zuletzt braun, später scheidet sich ein kohlenartiges Gerinnsel ab.

Aldehyd, mit Kalilauge gekocht, scheidet Harz aus und gleichzeitig entwickelt sich ein dickfüssiges, zimmtartig riechendes Oel, das an der Luft sich rasch verharzt; in der alkalischen Lösung finden sich Essigsäure und Ameisensäure.

Kalium entwickelt aus Aldehyd Wasserstoffgas.

Bei'm Aufbewahren in verschlossenen Gefässen setzt sich der Aldehyd in zwei ihm polymere Verbindungen um, nämlich in Metaldehyd und Elaldehyd; eine dritte, ihm isomere Verbindung, der Paraldehyd entsteht, wenn Aldehyd mit seinem halben Volumen Wasser vermischt wird und einige Tropfen Schwefelsäure oder Salpetersäure hinzugesetzt werden. Es scheidet sich etwas Metaldehyd in feinen Nadeln aus, die darüberstehende Flüssigkeit verliert ihren Aldehydgeruch und ihre Mischbarkeit mit Wasser und ist in Paraldehyd verwandelt.

Der Paraldehyd

ist eine wasserhelle Flüssigkeit von aromatischem Geruch und brennendem Geschmack, die erst bei 125° C. siedet. Obgleich unlöslich im Wasser, löst sich bei längerer Berührung mit demselben der Paraldehyd wieder auf. Im Weingeist ist er leicht löslich.

Bei'm Erwärmen mit etwas verdünnter Schwefelsäure geht er wieder in gewöhnlichen Aldehyd zurück (Weidenbusch).

Der Metaldehyd

bildet 4seitige Prismen von schwachem Geruch, unlöslich im Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Sublimirt bei 120° C., ohne vorher zu schmelzen.

Der Elaldehyd = $C^{12}H^{12}O^{6}$ (nach Fehling)

scheidet sich in der Kälte in langen, eisartigen Stücken aus, schmilzt bei + 2° C., siedet bei 94° C. und lässt sich unverändert destilliren.

Riecht aldehydähnlich, schmeckt brennend, löst sich im Wasser, Weingeist und Aether, verbindet sich mit Ammoniak und wird durch erwärmte Kalilauge nicht zerstört.

Aldehyd lässt sich in Alkohol zurückverwandeln, wenn man auf seine verdünnte wässrige Lösung Natriumamalgam einwirken lässt und die Verharzung des Aldehyds durch das sich bildende Natron verhindert. Dies geschieht durch Abkühlung und Zusatz kleiner Mengen von Salzsäure, so dass immer schwach saure Reaction herrscht (Wurtz).

Aldehyd-Ammoniak = $H^{4}NO,C^{4}H^{3}O$ Aequivalent = 61.

Spitze Rhomboëder, wasserhell, glänzend, stark lichtbrechend, von der Härte des Zuckers, zu Pulver zerreiblich. Schmilzt zwischen 70 und 80° C. und destillirt bei 100° C. unverändert. Bräunt in Dampfgestalt und in wäss-

riger Lösung Curcumapapier. Riecht ammoniakalisch und terpenthinartig. Ist leicht entzündlich. Wird an der Luft, besonders bei Lichteinwirkung gelb, braun und schmierig und nimmt einen Geruch nach versengten Federn an. Leicht löslich im Wasser, weniger leicht im Alkohol, sehr wenig im Aether. Verdünnte Schwefelsäure, ja selbst Essigsäure scheiden daraus den Aldehyd ab.

Saures schwefligsaures Aldehyd-Ammoniak = $H^4NO, C^4H^3O, S^2O^4 = C^4H^7NS^2O^6$ (isomer mit Taurin, aber nicht identisch damit),

entsteht nach Redtenbacher bei'm Einleiten von schwefligsaurem Gas in eine abgekühlte alkoholische Lösung des Aldehyd-Ammoniaks bis zum Beginn der sauren Reaction. Die Verbindung scheidet sich in kleinen weissen Prismen aus, schwer löslich in absolutem Alkohol, leicht löslich im Wasser, von saurer Reaction und von Geschmack nach schwefliger Säure und Aldehyd-Ammoniak. Mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, entwickelt sie schweflige Säure und unveränderten Aldehyd und mit Kalilauge erhitzt, bräunt sich die Lösung durch erzeugtes Aldehydharz.

Acetal = $2C^4H^5O,C^4H^4O^2 = C^{12}H^{14}O^4$. Aequivalent = 118.

Von Döbereiner entdeckt (sein schwerer Sauerstoffäther), von Liebig 1833 genauer untersucht und benannt, 1847 von Stas, 1856 und später von Wurtz in Bezug auf seine Constitution geprüft. Derselbe erkannte das Acetal zuletzt als eine Verbindung von Aldehyd mit Aethyloxyd = $2C^4H^5O,C^4H^4O^2$, verschieden von dem nur isomeren Diäthylglykoläther.

Darstellung.

a) Nach Stas. Kleine Mengen Weingeist von 60 Vol. Procent werden in grossen, lose bedeckten, enghalsigen Glasballons (Schwefelsäureballons) bei etwa 20° C. der Einwirkung des Sauerstoffs der überstehenden atmosphärischen Luft überlassen und gleichzeitig die Alkoholdünste mit Platinschwarz in Berührung gebracht, welches oberhalb des flüssigen Weingeists auf flachen Schalen ausgebreitet liegt. Zur Vermehrung der Verdunstungsfläche des Weingeists wird der Boden des Glasballons mit Bimsteinstückchen überdeckt, die sich mit Weingeist vollsaugen. Nach Verfluss mehrer Wochen findet man den Boden des Glasballons mit einer ölig-dickflüssigen sauren Masse bedeckt, welche aus Acetal, Aldehyd, Essigsäure, Essigäther und Alkohol besteht.

Durch Behandlung mit Chlorcalcium, fractionirte Destillation, mehrtägige Maceration mit concentrirter Kalilauge, Waschen mit Wasser, abermalige Behandlung mit Chlorcalcium und Rectification wird das Acetal von seinen Beimengungen befreit.

b) Nach Wurtz. Acetal findet sich in beträchtlicher Menge in dem ersten Destillate von der Bereitung des Aldehyds nach Liebigs Vorschrift. Man benutzt zur Destillation 2 Theile Alkohol, 2 Theile Wasser, 2 Theile Schwefelsäure und 3 Theile Braunstein. Wenn das erste Aufbrausen vorüber ist, destillirt man 3 Theile ab. Hat man nun diese Operation mit neuen Mengen mehremale wiederholt, so vereinigt man sämmtliche Destillate, unterwirft sie der fractionirten Destillation und sammelt das unterhalb 80° C. und oberhalb 80° C. bis 96° C. Uebergehende gesondert. Das unterhalb 80° C. Uebergegangene behandelt man einige Stunden lang mit Chlorcalcium, destillirt im Wasserbade und fängt die unterhalb 60° C. und die oberhalb 60—80° C. übergehenden Flüssigkeiten gesondert auf. Die unterhalb 60° C. erhaltenen Destillate benutzt man zur Gewinnung des Aldehyds, die über 60° C. bis 80° C. überdestillirten Flüssigkeiten dienen zur Acetalgewinnung.

Man mengt die letzteren mit einer concentrirten Chlorcalciumlösung und hebt die aufschwimmende ätherische Schicht ab.

Die früher erhaltenen Destillàte, welche von 80° C. bis 96° C. übergegangen waren, rectificirt man, sammelt nur das erste Drittheil des Destillats, bringt es mit Chlorcalcium zusammen, rectificirt nach einigen Stunden im Wasserbade und unterbricht die Operation, sobald das Uebergehende sich mit concentrirter Chlorcalciumlösung nicht mehr trübt. Die durch letztere aus dem Destillate abgeschiedene ätherische Schicht hebt man ab und vereinigt sie mit der früheren. Das Gemisch enthält noch neben Acetal etwas Aldehyd und Essigäther. Man schüttelt es mit Kalilauge, welche den Aldehyd zerstört und einen grossen Theil des Essigäthers zersetzt. Nach einigen Stunden hebt man die über der Kalilauge schwimmende bräunliche ätherische Schicht ab und destillirt sie.

Das Destillat wird mit concentrirter Chlorcalciumlösung geschüttelt, wodurch eine Acetal-reiche ätherische Schicht abgesondert wird. Zur völligen Reinigung schliesst man dieses rohe Acetal mit seinem doppelten Volumen Aetzkali in eine Röhre ein, die man horizontal in ein Wasserbad legt und 24 Stunden lang darin erhitzt. Nach dem Erkalten trennt man die gefärbte ätherische Schicht von der alkalischen, destillirt sie, schüttelt das Destillat mit concentrirter Chlorcalciumlösung, digerirt die abgehobene Flüssigkeit mit gröblich gepulvertem Chlorcalcium und destillirt abermals. Der grösste Theil geht zwischen 100 und 105° C. über. Die bei 104° C. destillirende Portion ist reines Acetal (Wurtz).

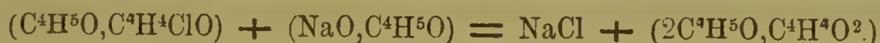
c) Umwandlung des Aldehyds in Acetal.

1. Man mischt Aldehyd mit dem doppelten Volumen absoluten Alkohols und leitet bei starker Abkühlung salzsaures Gas durch die Mischung. Dabei scheidet sich dieselbe in zwei Schichten, deren obere eine ätherartige Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C^8H^9ClO^2$ ist ($=C^4H^5O,C^4H^4ClO$) nach der Gleichung gebildet:



$$C^4H^6O^2 + C^4H^4O^2 + HCl = 2HO + C^8H^9ClO^2.$$

Die Flüssigkeit $C^8H^9ClO^2$ siedet unter theilweiser Zersetzung bei 95 bis 100° C. und gibt mit Aethyloxydnatron zusammengebracht Chlornatrium und Acetal.



$$(C^4H^5O,C^4H^4ClO) + (NaO,C^4H^5O) = NaCl + (2C^4H^5O,C^4H^4O^2.)$$

2) Bromäthyliden (eine gelbe, im Wasser unlösliche Flüssigkeit, durch Einwirkung des Phosphorbromids PBr^5 auf Aldehyd erzeugt) $= C^4H^4Br^2$ liefert bei Einwirkung von Aethyloxydnatron Bromnatrium und Acetal (Wurtz und Frapoli).



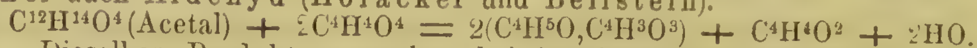
$$C^4H^4Br^2 + 2(NaO,C^4H^5O) = 2NaBr + 2C^4H^5O,C^4H^4O^2.$$

Eigenschaften des Acetals. Eine farblose, ätherartige, leicht bewegliche Flüssigkeit von lieblichem Geruch und Geschmack, neutraler Reaction, 0,825 spec. Gew. bei 19° C und 104° C. Siedepunkt. 1 Volumen Acetal braucht 18 Volumen Wasser von 25° C. zur Lösung; bei höherer Temperatur nimmt die Löslichkeit des Acetals im Wasser ab. Auf Zusatz von Chlorcalcium scheidet sich das Acetal aus der wässrigen Lösung wieder als ätherische Schicht ab. Mischbar in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether.

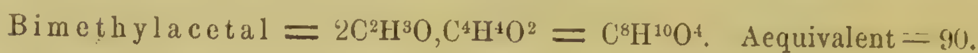
Lässt sich in trockner und feuchter Luft unzersetzt aufbewahren. Unter Einfluss des Platinschwarzes nimmt es aus der atmosphärischen Luft rasch Sauerstoffgas auf und geht in Aldehyd, endlich in concentrirte Essigsäure über. Verdünnte Salpetersäure, sowie Chromsäurelösung oxydiren das Acetal ebenfalls zu Essigsäure. Ammoniakalische Silberoxydlösung ist bei jeder Temperatur ohne Wirkung auf Acetal.

Bei Abschluss der Luft wirken Kali- oder Natronlauge nicht auf dasselbe. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich farblos auf; bei'm Erhitzen schwärzt sich die Lösung (Stas).

Bei 2tägigem Erhitzen des Acetals mit krystallisirbarer Essigsäure auf 150 bis 200° C. bildet sich neben dem von Wurtz wahrgenommenen Essigäther auch Aldehyd (Hofacker und Beilstein).


$C^{12}H^{14}O^4$ (Acetal) + $2C^4H^4O^4$ = $2(C^4H^5O,C^4H^3O^3)$ + $C^4H^4O^2$ + $2HO$.

Dieselben Produkte entstehen bei 2tägigem Erhitzen des Acetals mit wasserfreier Essigsäure auf 150 bis 200° C. Dabei wird stets aus 1 Aeq. Acetal = $C^{12}H^{14}O^4$ 1 Aeq. Aldehyd = $C^4H^4O^2$ frei.


Bimethylacetal = $2C^2H^3O,C^4H^4O^2$ = $C^8H^{10}O^4$. Aequivalent = 90.

Entsteht bei Oxydation eines Gemisches von Methylalkohol und Aethylalkohol (Wurtz). Findet sich neben Methylalkohol, essigsaurem Methyloxyd und Aceton im rohen Holzgeist (Dancer). Aetherische Flüssigkeit von 63 bis 64° C. Siedepunkt und 0,859 spec. Gew. bei 14° C.

Essigsäure.

Acidum aceticum. Acide acetique. Acetic Acid.

Syn.: Acetylsäure.

Formel des Essigsäureanhydrids = $(C^4H^3O^3,C^4H^3O^3)$. Aequivalent desselben 51 + 51 = 102.

Formel des Essigsäurehydrats = $HO,C^4H^3O^3$ = $C^4H^4O^4$. Aequivalent desselben 9 + 51 = 60.

Aequivalent der in den wasserfreien essigsauren Salzen vorhandenen Essigsäure = $C^4H^3O^3$ = 51.

Theoretische Ansichten. Früher betrachtete man die Essigsäure als Acetyltrioxyd = C^4H^3,O^3 mit dem 3atomigen Radical Acetyl $\overset{\prime\prime\prime}{C^4H^3}$; jetzt ist die Ansicht allgemeiner verbreitet, darin das 1atomige Radical Acetyl = $C^4H^3O^2$ anzunehmen und Essigsäurehydrat = $HO,C^4H^3O^2,O$ = $HO,(C^2H^3,C^2O^2)O$ zu setzen, entsprechend dem Aethyloxydhydrat, nur dass 2 Aeq. Wasserstoff des Aethyls C^4H^5 durch 2 Aeq. Sauerstoff ersetzt seien.

Geschichtliches. Die Kenntniss des Essigs ist uralt, denn schon Moses erwähnt desselben. Die Alchemisten erhielten durch trockne Destillation des Grünspans eine mit Aceton und kleinen Mengen von Kupferoxydul verunreinigte Essigsäure, die sie Kupferspiritus nannten. Lowitz stellte 1793 das krystallisirbare Essigsäurehydrat, den Eisessig, dar und Gerhardt entdeckte 1852 die wasserfreie Essigsäure, das sogenannte Acetylsäureanhydrid.

Vorkommen. Essigsäure findet sich allgemein in sauer gewordenen alkoholischen Flüssigkeiten, z. B. im sauren Wein,

sauren Bier etc. Im Pflanzenreiche findet sie sich theils frei, theils an Kali und Kalk gebunden, im Safte vieler Pflanzen, besonders der Bäume (Vauquelin). Hautz und Wunder entdeckten sie 1855 in vielen aromatischen Wässern, so in den über Kamillenblüthen (römische und gemeine Kamillen), Majoran, Cardamomen, Fenchel und Wurmsamen abdestillirten Wässern, wo sie von ätherischen Oelen und zuweilen von Propionsäure, Buttersäure und Valeriansäure begleitet wird. In manchen Extracten, so häufig im Extr. Ferri pomatum, in manchen Mineralwässern (z. B. in dem von Brückenau). In thierischen Flüssigkeiten, z. B. im Magensafte bei gestörter Verdauung, im Safte des Muskelfleisches etc.

Bildung der Essigsäure:

a) Bei der langsamen Oxydation und freien Zersetzung vieler organischer Verbindungen. Alkohol = $C^4H^6O^2$, bei Gegenwart von feinzertheiltem Platin (Platinmohr) und atmosphärischer Luft, oder mit Wasser verdünnter Weingeist, mit Weintrestern, Sauerteig, poröser Kohle oder Buchenholzspähnen und atmosphärischer Luft in Berührung, verwandelt sich in Aldehyd, dann in Essigsäure. Hierauf beruht die Bildung von Wein-, Bier-, Obst- und Branntweinessig oder Schnellessig:



$$C^4H^6O^2 + 4O = C^4H^4O^4 + 2HO.$$

Aldehyd geht durch einfache Sauerstoffaufnahme aus der Luft in Essigsäure über, ohne dass er wie der Alkohol eines Sauerstoffüberträgers bedarf:



$$C^4H^4O^2 + 2O = C^4H^4O^4.$$

Acetal = $C^{12}H^{14}O^4$ bedarf der Mithülfe des Platinschwarzes, um durch Aufnahme von 10 Aeq. Sauerstoff unter Verlust von 2 Aeq. Wasser in 3 Aeq. Essigsäure überzugehen.

Oelbildendes Gas, mit Sauerstoffgas gemengt, wird durch Platinschwarz in Essigsäure verwandelt.

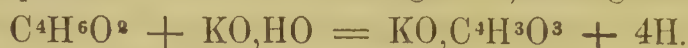
Aether (C^4H^5O,C^4H^5O), verwandelt sich bei Wassergehalt und längerem Aufbewahren in lufthaltendenGefässen theilweise in Essigsäure (Liebig).

Zucker, Stärkmehl und andere Stoffe, welche noch keinen gebildeten Weingeist enthalten, erzeugen bei gewissen Gährungen etwas Essigsäure (Gmelin).

b) Bei der trockenen Destillation des Holzes und der meisten nichtflüchtigen sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen, bei'm Hindurchleiten der flüchtigen sauerstoffhaltigen organischen

Verbindungen durch glühende Röhren, sowie bei der unvollständigen Verbrennung der meisten organischen Stoffe entsteht Essigsäure neben zahlreichen brenzlichen Produkten.

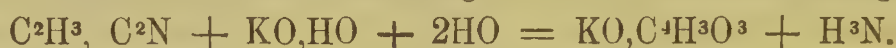
c) Bei'm starken Erhitzen von Kalihydrat mit Weingeist, Weinsäure, Aepfel-, Citronen- und Schleimsäure, Bernsteinsäure, Zucker, Lycopodium etc. entsteht Essigsäure, häufig auch Oxalsäure:



$$C^4H^6O^2 + KO,HO = KO,C^4H^3O^3 + 4H.$$

d) Weingeist, Zucker, Stärkemehl, Oelsäure, Thierleim u. a. Stoffe, mit Salpetersäure, oder concentrirter Chlorsäure, Chromsäure, Braunstein und Schwefelsäure behandelt, liefern unter anderen Produkten auch Essigsäure.

e) Cyanmethyl C^2H^3,C^2N zerlegt sich bei'm Kochen mit Alkalien oder Säuren unter Bildung von Ammoniak und Essigsäure.



$$C^2H^3, C^2N + KO,HO + 2HO = KO,C^4H^3O^3 + H^3N.$$

f) Natriummethyl = NaC^2H^3 mit Kohlensäuregas in Berührung gebracht, verbindet sich damit zu essigsaurem Natron (Wanklyn).



$$NaC^2H^3 + C^2O^4 = NaO.C^4H^3O^3.$$

Gewinnung des Essigs. Sie geschieht:

1) Durch freie Säuerung von Wein, ungehopftem Bier, weingegohrenen Obstsäften, gewöhnlich unter Zusatz von etwas Essig in Gefässen, welche den Luftzutritt gestatten und warm gestellt werden. Man benutzt Steintöpfe mit bleifreier Glasur oder Fässchen, die nur theilweise mit der Essigmischung gefüllt sind und in auf 25° C. geheitzten Stuben (Essigstuben) 4 Wochen und länger stehen gelassen werden.

2) Durch freie Säuerung von weingegohrener ungehopfter Bierwürze oder Branntweinmaische, oder von Gemischen aus Branntwein, Wasser, Honig, Sauerteig u. s. w.

3) Durch die sogenannte Schnellessigfabrikation. Ein Gemisch aus 1 Maas Branntwein (oder 1 Maas Weingeist von 50 Vol.-Proc.) und 6 Maassen Wasser fällt, in feine Tröpfchen zertheilt, durch gewaschene, mit etwas fertigem Essig getränkte (gesäuerte) Buchenholzhobelspähne, während ununterbrochen ein Strom frischer atmosphärischer Luft durch das Essigbildungsgefäss, den Essigbilder (ein senkrecht gestelltes, 12 Fuss hohes und höheres, an den Seiten mit Luftöffnungen versehenes Rohr aus Brettern) strömt und die Temperatur der Umgebung auf wenigstens 25° C. erhalten wird. Innerhalb 24 Stunden ist die einige

Male auf den Essigbilder zurückgegebene und hindurch geträufelte Essigmischung in fertigen Essig verwandelt. Im Innern des Essigbilders steigt dabei die Temperatur in Folge des Oxydationsprocesses oft auf 30° C. und höher. Ein wesentliches Erforderniss einer solchen Essigfabrik ist die ununterbrochen stattfindende Zuleitung frischer Luft und Ableitung der ihres Sauerstoffs theilweise beraubten Luft. Um 100 Pfund absoluten Alkohol in Essigsäurehydrat zu verwandeln (es entstehen daraus 130,4 Pfund Essigsäurehydrat $C^4H^4O^4$ und 39,1 Pfund Wasser), sind nicht weniger als 3972 Kubikfuss atmosphärischer Luft bei 30° C. und 0,76 M. Barometerstand erforderlich, und diese müssen ihren Gesammtgehalt an Sauerstoffgas (23 Gew.-Proc. O.) an den Alkohol abgeben. Da bei der gewöhnlichen Essigbildung der atmosphärischen Luft nicht aller Sauerstoff entzogen wird, so muss ihre Menge noch weit beträchtlicher sein. Dieselbe Quantität Luft muss wenigstens vorhanden sein, um 1800 bis 2000 Pfund Essig von gewöhnlicher Stärke zu erhalten (also für jedes Pfund Essig 2 Kubikfuss Luft).

Gewinnung der Essigsäure aus Holzessig:

1) Nach Mollerat. Den vom Holztheer getrennten Holzessig rectificirt man, wobei das meiste Harz und das weniger flüchtige Brenzöl zurückbleibt, sättigt das Destillat mit kohlensaurem Kalk oder Aetzkalk, fällt die Lösung des essigsauren Kalks durch Glaubersalz, dampft die vom Gyps getrennte Lösung des essigsauren Natrons zur Trockne, setzt den Rückstand einer stärkeren Hitze aus, welche wohl die brenzlich-öligen Theile, aber noch nicht die Essigsäure zerstört, laugt das essigsaure Natron aus dem Röstrückstande mit Wasser aus, lässt krystallisiren und scheidet endlich daraus durch Schwefelsäure und Destillation die Essigsäure ab.

2) Nach Pajot Decharmes. Man sättigt den rectificirten Holzessig mit Kalkbrei oder kohlensaurem Kalk, dampft die Lösung zur Trockne, röstet den holzessigsauren Kalk bis zur Verkohlung der fremdartigen Beimengungen, laugt mit Wasser aus, fällt durch Schwefelsäure den Kalk, trennt den Gyps und destillirt die saure Flüssigkeit.

3) Nach C. Knauss (Bull. d. St. Petersburg, Oct. 1859). Der Holzessig wird mit zu Pulver gelöschtem Aetzkalk gesättigt und die holzgeisthaltige, über Nacht geklärte Flüssigkeit aus Destillirblasen von Schmiedeeisen abdestillirt, um den Holzgeist zu gewinnen. Als Dephlegmator dient ein hölzernes Fass, zum Kühlen

dienen Bleiröhren. Die Lösung des essigsauren Kalks wird in schmiedeeisernen Pfannen eingedampft und auf gusseisernen Platten scharf getrocknet. Zur Zersetzung nimmt Knauss nach Völkel's Vorgang Salzsäure (auf 8 Th. Kalksalz 7 Th. starker Salzsäure). Die erste Destillation geschieht aus gusseisernem Kessel, die Rectification über ½ bis 1 Procent saures chromsaures Kali aus kupfernem Kessel. Die Helme, welche auf die kupfernen Deckel der Kessel gesetzt werden, sowie die Kühlröhren sind hierbei von gebranntem Thon (C. Knauss).

Der rohe Holzessig (Acetum ligni empyreumaticum) ist eine braune, durchsichtige, sehr sauer, unangenehm brenzlich riechende und schmeckende Flüssigkeit. Er ist eine Auflösung von Essigsäure, Holzgeist und etwas Holztheer in Wasser. Unter den Bestandtheilen des Holztheers, welche in die Lösung übergehen, sind Kreosot und Oxyphensäure die wirksamsten und wichtigsten.

Rectificirter Holzessig, Acetum pyrolignosum rectificatum

ist farblos oder gelblich, wird an der Luft dunkler. Er enthält weniger Theerbestandtheile, weniger Essigsäure und mehr Holzgeist als der rohe Holzessig.

Weinessig, Acetum Vini

wird hauptsächlich in den Ländern gewonnen, deren Bewohnern Weinbau treiben. Man benutzt zur Gewinnung desselben gewöhnlich Weine, die sauer geworden sind und giesst sie in offene Gefässe, welche die Rückstände von den Keltern des Mostes (die Weintrestern) enthalten. Nach einiger Zeit zapft man die Flüssigkeit aus dem Fasse ab, damit die Luft mit dem vom Wein durchdrungenen Trestern in Berührung komme. Diese absorbiren den Sauerstoff der Luft unter Erwärmung, und hierdurch geht der Alkoholgehalt des Weines nach und nach in Essigsäure über, wenn man das Wiederaufgiessen der Flüssigkeit und das Abzapfen von Zeit zu Zeit wiederholt. Der Gehalt an Essigsäure in einem solchen Essig richtet sich nach dem Alkoholgehalt des Weines und kann vermehrt werden, wenn man dem Weine Branntwein zumischt.

Der Weinessig ist eine gelblich bis bräunlich-gelb gefärbte Flüssigkeit und ein Gemisch von Essigsäure, etwas unverändertem Weingeist, Weinsäure, andern organischen Säuren, Farbstoffen, Salzen, namentlich Kalisalzen, kleinen Mengen schwefelsaurer

Salze u. s. w. Sein Geschmack ist stark und angenehm sauer. Wegen der verschiedenen Beimengungen kann die Stärke des Essigs nicht aus dem spec. Gew. derselben ermittelt werden. Man benutzt in der Regel die Sättigungscapacität als Kennzeichen seiner Stärke und fordert, dass 60 Gran trocknes einfach kohlensaures Kali durch 2 Unzen guten Essig vollkommen neutralisirt werden. Besser ist es, titrirte Aetzkali- oder Aetznatronlauge hierbei anzuwenden. (Schrage, Arch. Pharm. Dec. 1864.)

Bei Prüfung des Essigs muss man stets berücksichtigen, dass er von Schwefelsäure und Salzsäure nie vollkommen frei ist, dass diese aber im unverfälschten Essig als Salze, im verfälschten Essig frei vorkommen. Bei der Destillation geht also die freie Salzsäure mit in's Destillat über und kann hier durch Silberlösung erkannt werden. Freie Schwefelsäure bleibt bei'm Eindampfen des Essigs im Wasserbade zurück und geht bei Behandlung des Rückstandes mit Weingeist in Lösung über, hier durch Abdunsten des mit Wasser verdünnten weingeistigen Auszugs, Zusatz von Chlorbaryum und Salzsäure erkennbar (Chevallier).

Schwefelsäurehaltiger Essig, mit etwas Rohrzucker versetzt und zur Extractdicke im Wasserbade eingedunstet, verkohlt den Zucker (Runge).

Dem verdächtigen Essig setzt man einige Tropfen Chlorcalciumlösung zu, erhitzt zum Sieden und lässt ruhig erkalten. War er mit freier Schwefelsäure versetzt, so scheiden sich nadelförmige Gypskrystalle aus (Böttcher).

Man kocht 100 Gramme Essig mit ½ Gramm Stärkemehl eine Zeit lang und prüft die erkaltete Flüssigkeit, ob sie durch Jodwasser blau wird. Bei reinem Essig erscheint die rein blaue Farbe des Jodamylums. War Schwefelsäure oder Salzsäure vorhanden, so ist das Stärkemehl in Dextrin übergegangen und die Mischung wird durch Jodwasser nicht mehr gebläut, höchstens nur noch schwach geröthet (Garnier).

Auf Metalle prüft man den mit etwas HCl vermischten Essig mit Schwefelwasserstoff. Der käufliche Holzessig enthält nach Chevallier und Dechamp d'Avallon häufig Arsenik, weil zu seiner Destillation arsenikalische Schwefelsäure benutzt wurde.

Scharfe Stoffe entdeckt man durch den Geschmack des mit kohlensaurem Kali genau neutralisirten Essigs.

Destillirter Essig, Acetum destillatum, wird erhalten, indem man den rohen Essig einer Destillation unter-

wirft. Man benutzt hierzu entweder Glasretorten oder verzinnte kupferne Destillirblasen mit zinnernem Helm und Kühlrohr, besser aber mit solchen von Glas und Porzellan versehene. Dem zu destillirenden Essig mischt man ohngefähr $1/_{16}$ frischgeglühter Holzkohlen zu und verwirft das zuerst übergehende $1/_{16}$ des Destillats, als das schwächste. Dann setzt man die Destillation so lange fort, als noch ein farbloses, rein riechendes Destillat gewonnen wird.

Der destillirte Essig ist eine sehr verdünnte reine Essigsäure von angenehmem Geruch und saurem Geschmack. Wenn die zuerst übergehenden Antheile nicht entfernt werden, so enthält er etwas Essigäther beigemengt. Sein Gehalt an Essigsäure soll so gross sein, dass 24 Th. desselben 1 Th. trocknes kohlensaures Kali sättigen. Im Uebrigen wird er den bei'm concentrirten Essig anzuführenden Prüfungen unterworfen. Manche Pharmacopöen lassen statt des destillirten Essigs ein Gemisch von concentrirtem Essig und Wasser benutzen.

Der destillirte Essig ist immer schwächer, als der rohe Essig, der zu seiner Bereitung diente. Der Destillationsrückstand enthält nämlich neben Wasser, Dextrin, Ferment, Gerbstoff, Farbstoff, Weinstein und anorganischen Salze noch viel Essigsäure.

Concentrirter Essig, Acetum concentratum. (Acidum aceticum dilutum.)

Die VII. Aufl. d. Preuss. Pharm. lässt 12 Theile essigsaures Natron $NaO,C^4H^3O^3 + 6HO$ mit 8 Theilen concentrirter Schwefelsäure HO,SO^3 in gläserner Retorte über Nacht maceriren, dann destilliren, bis 9 Theile Flüssigkeit übergegangen sind. Wenn das Destillat etwas SO^3 oder HCl enthält, so wird etwas essigsaures Natron, wenn es aber SO^2haltig ist, etwas chromsaures Kali zugesetzt und rectificirt. Das Destillat wird dann mit so viel Wasser verdünnt, dass es ein spec. Gew. von 1,038 besitzt und 1 Theil desselben 1 Theil Liq. Kali carbonic. von 1,334 spec. Gew. sättigt. Das Präparat muss klar, farblos, von rein saurem Geruch sein, frei von SO^3,SO^2,HCl und Empyreuma und 29 Proc. $C^4H^4O^4$ enthalten. Die Gleichung

$$(NaO,C^4H^3O^3 + 6HO) : 2(HO,SO^3) = 12 : x \text{ oder } 136 : 98 = 12 : x$$

verlangt auf 12 Th. essigsaures Natron 8,64 Th. concentrirter Schwefelsäure.

Andere Darstellungsmethoden. Man bindet den destillirten Essig an Kali, Kalk oder Bleioxyd, dampft ab, bis das essigsaure Salz als concentrirte Lösung oder als Krystalle, oder als trockne Masse bleibt und destillirt den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure, im Kleinen aus Glasretorten, im Grossen aus Blasen von Blei oder Kupfer, mit Helmen und Kühlröhren von Zinn, Steingut oder Glas. Die Anwendung des Bleizuckers zur Gewinnung des pharmaceutischen Präparats ist verwerflich, weil ein Bleigehalt des letzteren daraus erwachsen kann; die Benutzung des essigsauren Kalks ist unzweckmässig, weil durch den gebildeten Gyps ein stossweises Kochen veranlasst wird; essigsaures Kali endlich ist theurer als essigsaures Natron.

Das Gefrierenlassen des Essigs, um denselben zu concentriren, lässt sich nur selten ausführen und liefert ein unreines Präparat.

Lowitz' Methode, den Essig durch öfters wiederholte fractionirte Destillation zu verstärken, wobei die später übergehenden Fractionen den concentrirteren Essig enthalten, ist zu umständlich.

Wenn der fabrikmässig bereitete concentrirte Essig auch im Uebrigen rein ist, so ist ihm doch oft ein eigenthümlicher empyreumatischer Geruch eigen, der besonders nach Neutralisation der Säure mit Kali oder Natron hervortritt; er rührt von Anwendung des Holzessigs zur Bereitung des Acet. conc. her. Meist gelingt es, einen solchen Essig brauchbar zu machen, indem man einen Theil desselben durch Destillation entfernt, der dann das Riechende mit sich nimmt und den Rückstand in der Retorte benutzt. Auf metallische Verunreinigungen prüft man das mit Wasser verdünnte Präparat durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas.

Essigsäurehydrat, Eisessig, Acidum aceticum glaciale, Alkohol aceti, einfach gewässerte Essigsäure $= HO,C^4H^3O^3$, krystallisirbare Essigsäure.

Man destillirt bei möglichst gelinder Wärme ein Gemisch von 82 Gewichtstheilen trocknen wasserfreien essigsauren Natrons und wenigstens 101 Gew.-Th. concentr. Schwefelsäure (Sebille Auger) oder gleicher Theile von beiden (Mohr).

Das essigsaure Natron muss durch steigendes Erhitzen bis zum Schmelzen unter Umrühren vollständig entwässert und nach dem Wiedererkalten rasch gepulvert werden. Die concentrirte Schwefelsäure befreit man durch Erhitzen zum Sieden von ihrem über-

schüssigen Wasser und lässt sie, vor feuchter Luft geschützt, erkalten (Berzelius). Man muss eine von Stickstoffoxyden freie Schwefelsäure anwenden.

Das Verhältniss ($NaO,C^4H^3O^3$) : 2(HO,SO^3) oder 82 : 92 ist nöthig, um alle Essigsäure unzersetzt zu gewinnen und die Bildung von Aceton und schwefliger Säure zu verhüten. Die Retorte muss völlig trocken und so geräumig sein, dass sie wenigstens das Doppelte der zu destillirenden Masse fassen kann; man schüttet das gepulverte wasserfreie essigsaure Natron hinein, legt eine trockne Vorlage an und giesst durch den Tubulus die wiedererkaltete Schwefelsäure hinzu. Die erste Einwirkung der Schwefelsäure ist so heftig und mit solcher Wärmeentwickelung verbunden, dass schon ein Theil der Essigsäure ohne weitere Wärmeanwendung überdestillirt. Nachdem diese Reaction vorüber ist, destillirt man bei gelindem Feuer und guter Abkühlung der Vorlage so lange, bis der Retorteninhalt flüssig geworden ist. Die zuerst übergehenden Säureportionen sind etwas schwächer; man fängt deshalb die später übergehende Säure in einer zweiten trocknen Vorlage auf. Das ganze Destillat beträgt gegen ²/₃ des angewendeten wasserfreien essigsauren Natrons. Zur völligen Reinigung kann man die Säure einer abermaligen Destillation aus trockner Retorte in eine trockne Vorlage unterwerfen.

Die Vorschrift der VI. Aufl. der Preuss. Pharm., trocknes essigsaures Natron mit saurem schwefelsauren Kali zu destilliren, ist nach Mohr „die umständlichste, zeitraubendste und kostspieligste von allen Methoden und das Produkt nichts weniger als das beste; es besitzt einen unangenehmen brenzlichen Geruch und enthält meistens schweflige Säure.“

Die nach dieser Vorschrift dargestellte Säure riecht gewöhnlich der Asa foetida ähnlich, in Folge eines Gehaltes an schwefelhaltigen Zersetzungsprodukten, die aus der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Essigsäure hervorgegangen sind (Ludwig).

Pharm. bor. ed. VII. lässt 10 Theile kryst. essigsauren Natrons völlig entwässern, mit 7 Theilen concentrirter Schwefelsäure von 1,845 spec. Gew. destilliren, das Destillat über etwas KO,Cr^2O^6 rectificiren und die ersten Portionen des Rectificats beseitigen. 10 Theile des Präparats sollen 1 Theil Citronenöl lösen.

Eigenschaften der einfach gewässerten Essigsäure. Bei Sommertemperaturen eine farblose Flüssigkeit von intensivstem stechend sauren Essiggeruch und ätzend saurem Geschmack. Sie

wirkt unverdünnt innerlich als ein ätzendes Gift. Sie erstarrt nach Lowitz bei + 13° C., nach Sebille-Auger bei 15° C. zu wasserhellen tafelförmigen oder prismatischen Krystallen, welche ein spec. Gew. von 1,100 bei + 8°,5 C. besitzen und nach Lowitz bei + 16° C., nach Mollerat erst bei 22°,5 C. zu dünner Flüssigkeit schmelzen. In verschlossenen Gefässen kann die flüssige Säure noch bei — 12° C. flüssig bleiben, erstarrt aber sogleich bei'm Oeffnen des Gefässes und Schütteln der Säure.

Specifisches Gewicht der tropfbar-flüssigen Säure:

1,065 bei 13° C. (Persoz), 1,063 (Mollerat);

1,063 bei 10° R. — 1,060 bei 12° R. — 1,0575 bei 14° R. — 1,0555 bei 16° R. — 1,0525 bei 18° R. — 1,0498 bei 20° R. und 1,048 bei 22° R. (Mohr);

1,0622 bei 16° C. (Sebille-Auger);

1,057 bei 15° C. (van der Toorn).

(Die von Mohr untersuchte Säure enthielt 84,6 Proc. wasserfreie Essigsäure $C^4H^3O^3$ und die durch van der Toorn untersuchte 85,11 Proc. $C^4H^3O^3$.)

Der Siedepunkt der einfach gewässerten Essigsäure liegt bei 119° C. (Sebille-Auger). Sie röthet nicht das trockne Lacmuspapier, aber das mit Wasser benetzte sehr stark. Zum Sieden erhitzt, lässt sich der Eisessig entzünden und verbrennt an der Luft mit sehr matter blauer Flamme.

An feuchter Luft raucht die Essigsäure schwach und zieht Wasser an. Lässt man nicht ganz wasserfreien Eisessig bei 4° C. gefrieren, so zeigt die abfliessende Mutterlauge die Formel $C^4H^4O^4,HO$ und das spec. Gew. 1,075 (Berzelius). Nach Mollerat bilden 100 Th. Eisessig von 1,063 spec. Gew. und 32,25 Th. Wasser das dichteste Gemisch von 1,0791 spec. Gew. Diese Säure lässt sich durch die Formel $C^4H^4O^4,2HO = HO,C^4H^3O^3 + 2HO$ ausdrücken; sie siedet bei 104° C.

Nach Mohr ist ein Gemisch, welches 79 bis 80 Proc. Eisessig und 20 bis 21 Procent Wasser enthält, das dichteste und hat 1,0735 spec. Gew. Gemische mit einem Gehalt an 76 bis 90 Proc. $C^4H^4O^4$ schwanken im spec. Gew. nur zwischen 1,0730 und 1,0735.

Mischt man nach Mollerat 100 Gew.-Th. Eisessig mit 112,5 Theilen Wasser, so zeigt das Gemisch wieder das spec. Gew. des Eisessigs, nämlich 1,063. Bei weiterem Wasserzusatz sinkt das spec. Gew. immer mehr und nähert sich bei schwachen Essigen dem des reinen Wassers.

Die concentrirtere wässrige Essigsäure gefriert noch nicht bei — 30° C.; die verdünntere lässt in der Kälte Eis auskrystallisiren. Der Eisessig mischt sich mit Alkohol, flüchtigen Oelen und Aether. Er löst Campher, Harze, Farbstoffe, Blutroth (Hämin von Teichmann), Zucker, Gummi, Proteïnstoffe.

Prüfung. Die Stärke der Säure wird am besten durch ihre Fähigkeit bei'm Abkühlen zu krystallisiren, durch ihre Brennbarkeit und ihr Vermögen, sich in jedem Verhältnisse mit Nelkenöl vermischen zu lassen, erkannt.

Der concentrirte Essig und der Eisessig können verunreinigt sein durch:

- schweflige Säure (Schwefelwasserstoff trübt die Säure weiss);
- Schwefelsäure (Chlorbaryum gibt weisse Trübung);
- Salzsäure, in Folge eines Kochsalzgehaltes des essigsauren Natrons (durch salpetersaures Silberoxyd bei gehöriger Verdünnung und Zusatz von Salpetersäure an der weissen Trübung erkennbar);
- Salpetersäure, wenn die angewandte Schwefelsäure solche enthielt (durch concentrirte Schwefelsäure und Indigsolution an der Entfärbung der letzteren zu erkennen) und durch
- essigsaures oder schwefelsaures Natron, -Kali, -Kalk, und -Bleioxyd (sie bleiben bei'm Verdampfen der Essigsäure zurück).

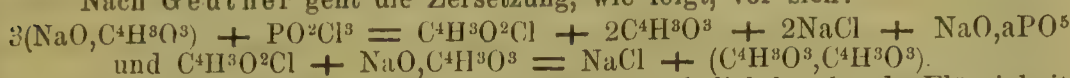
Von diesen Stoffen befreit man die Säure durch Rectification über etwas trocknes essigsaures Natron; sollte schweflige Säure zugegen sein, so muss sie durch Schütteln mit etwas feingepulvertem Braunstein oder Rectification über etwas $KO,2CrO^3$ entfernt werden. Bei Gehalt an brenzlichem Oel färbt sich die Essigsäure mit concentrirter Schwefelsäure dunkel (Stöckhardt).

Der Arsengehalt der käuflichen Holzessigsäure wurde oben schon angegeben. Eine Prüfung auf Blei, Kupfer, Eisen, Zink ist ebenfalls nicht zu unterlassen; sie geschieht durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium.

Anwendung. Der Eisessig dient als Riechmittel. Mit ätherischen Oelen gemischt, liefert er Acidum aceticum aromaticum. Acet. concentratum dient zur Darstellung des Liq. Ammonii acetici; der Essig zu Saturationen, medicinischen Essigen, auch äusserlich zu Umschlägen. Der Holzessig findet wegen seines Kreosotgehaltes medicinische Anwendung (siehe bei Kreosot).

Wasserfreie Essigsäure. Essigsäureanhydrid $= (C^4H^3O^3, C^4H^3O^3)$ Man destillirt über geschmolzenes essigsaures Natron Phosphoroxychlorid. Das anfangs gebildete Chloracetyl zerlegt sich mit frischem essigsauren Natron zu Chlornatrium und wasserfreier Essigsäure.

Nach Geuther geht die Zersetzung, wie folgt, vor sich:



$$3(NaO,C^4H^3O^3) + PO^2Cl^3 = C^4H^3O^2Cl + 2C^4H^3O^3 + 2NaCl + NaO,aPO^5$$

$$\text{und } C^4H^3O^2Cl + NaO,C^4H^3O^3 = NaCl + (C^4H^3O^3,C^4H^3O^3).$$

Das Essigsäureanhydrid ist eine dünne, stark lichtbrechende Flüssigkeit von stark saurem, zugleich an den der Weissdornblüthen erinnernden Geruch, 1,073 spec. Gew. und 137°,5 C. Siedepunkt. Löst sich im Wasser erst nach längerer Berührung mit demselben zu Essigsäurehydrat (Gerhardt).

Essigsaure Salze.

Die Essigsäure ist eine starke Säure und vermag die Alkalien vollkommen zu neutralisiren. Als einbasische Säure gibt sie normale Salze mit den allgemeinen Formeln $MO,C^4H^3O^3$ oder $MO^2, 2C^4H^3O^3$ oder $M^2O^3,3C^4H^3O^3$, z. B. neutrales essigsaures Natron $= NaO,C^4H^3O^3$ und normales essigsaures Eisenoxyd $= Fe^2O^3, 3C^4H^3O^3$. Mit manchen Schwermetalloxyden, namentlich mit Kupferoxyd und Bleioxyd, gibt sie auch basische Salze; selbst einzelne saure essigsaure Salze sind bekannt, so z. B. saures essigs. Kali.

Die neutralen und normalen essigsauren Salze sind im Wasser meistens leicht löslich, schwerer löslich sind: das essigsaure Kupferoxyd $CuO,C^4H^3O^3 + HO$ (in 13 Th. kalten Wassers löslich), das essigsaure Silberoxyd $AgO,C^4H^3O^3$ (in 100 Th. kalten Wasser löslich) und das essigsaure Quecksilberoxydul (in 133 Th. Wasser von 15° C. löslich); auch die basischen Acetate des Kupfers und Bleis sind schwer löslich im Wasser.

Mit concentrirter Schwefelsäure benetzt, geben alle essigsauren Salze Essiggeruch, mit Alkohol und concentrirter SO^3 erwärmt Essigäthergeruch. Neutrale essigsaure Alkalien färben die Lösungen der Eisenoxydsalze schön braunroth, diese Farbe wird durch Salzsäure in die gelbe der Eisenchloridlösung verwandelt.

Bei'm Kochen des Gemisches eines essigsauren Alkalis mit einem Eisenoxydsalze fällt basisches Eisenoxydsalz nieder.

Aus den concentrirten Lösungen der übrigen essigsauren Salze scheiden concentrirte Lösungen des salpetersauren Silberoxyds oder Quecksilberoxyduls zarte, weisse, perlglänzende Blättchen von essigsaurem Silberoxyd oder -Quecksilberoxydul ab.

Werden essigsaure Alkalien und Erdalkalien der trocknen Destillation unterworfen, so entwickeln sie Essiggeist (Aceton) und brenzliches Oel (Dumasin) und es bleibt ein kohlensaures Salz zurück.

Mit Ueberschuss von fixem Alkali gemengt, geben die essigsauren Salze bei'm Glühen Sumpfgas und kohlensaures Alkali.

Essigsaures Alkali mit arseniger Säure gemengt zum Glühen erhitzt, liefert unter den flüchtigen Zersetzungsprodukten das höchst übelriechende Alkarsin oder Arsendimethyloxyd = $As(C^2H^3)^2O$.

Essigsaures Ammoniumoxyd = $H^4NO,C^4H^3O^3$. Aeq. = 77. Das trockne Salz erhält man durch Sättigung des Eisessigs mit wasserfreiem Ammoniakgas, oder des zum Schmelzen erhitzten sauren essigsauren Ammoniaks mit Ammoniakgas. Es krystallisirt in dünnen Prismen, die sich im Wasser und Weingeist leicht lösen. Bei'm Abdampfen seiner wässrigen Lösung geht es in saures Salz über, welches bei 76° C. schmilzt und bei 121° C. unzersetzt sublimirt. Eine wässrige Lösung des neutralen Salzes ist

Liquor Ammonii acetici.

Acetate d'Ammoniaque liquide. Solution of Acetate of Ammonia.

Syn.: Minderer's Geist. Spiritus seu Liquor Mindereri. Acetas Ammonii liquidus. Ammoniacum aceticum solutum.

Entdecker. Raymund Minderer († 1621).

Darstellung. Durch genaue Neutralisation von Aetzammoniakflüssigkeit mit concentrirtem Essig und Zusatz von so viel destillirtem Wasser, bis das von der Landespharmacopöe verlangte spec. Gewicht erreicht ist (nach Pharm. bor. ed. VII. = 1,028–1,032).

Nicht selten hat die so bereitete Flüssigkeit einen brenzlichöligen Beigeruch, den man dadurch entfernen kann, dass man sie mit etwas feingepulverter Holzkohle schüttelt und filtrirt.

Eigenschaften. Eine farblose, wasserhelle, neutrale Flüssigkeit von verschiedenem spec. Gew., je nachdem sie nach einer der verschiedenen Pharmacopöen dargestellt wurde. Bei 1,03 spec. Gewicht enthält sie 15 Procent essigsaures Ammoniumoxyd und bei 1,02 spec. Gew. nur 9,6 Proc. desselben. Schmeckt stechend salzig, riecht schwach essigartig und sehr schwach ammoniakalisch. Vollständig flüchtig bei'm Abdampfen.

Prüfung. Sie muss neutral sein, völlig flüchtig, von reinem Geruch, von gehörigem spec. Gew. Darf durch Schwefelammonium

nicht dunkel gefärbt, durch essigsaures Silberoxyd und Chlorbaryum nicht gefällt werden.

Anwendung. Innerlich in Mixturen tropfenweise, wobei freie Säuren und freie Basen zu vermeiden sind.

Man erkennt das essigsaure Ammoniumoxyd an der Ammoniakentwickelung bei Zusatz von Kalilauge und an dem Essigsäuregeruch nach Zusatz von concentrirter Schwefelsäure.

Acetamid = $C^4H^5NO^2$ = $C^4H^3O^2,H^2N$. Aequivalent = 59.

Entsteht bei Behandlung des Essigäthers mit Aetzammoniak. Man erhitzt das Gemisch gleicher Volumen essigsauren Aethyloxyds und concentrirter Aetzammoniakflüssigkeit 6 Stunden lang in einem verschlossenen Glase bei 120 bis 130° C., destillirt das Produkt und sammelt das bei 221 bis 260° C. Uebergehende als reines Acetamid. Es bildet weisse zerfliessliche Krystalle, die bei 78° C. schmelzen und bei 221° C. sieden. Nach Strecker besitzt es basische Eigenschaften, neutralisirt jedoch die Säure nicht.

Bei der trockenen Destillation liefert das salzsaure Acetamid als Zersetzungsprodukte Salmiak, Essigsäure, Chloracetyl $C^4H^3O^2Cl$, Acetonitril C^4H^3N, Diacetamid = $(C^4H^3O^2)^2HN$ und das basische Acediamin = $C^4H^6N^2$ = C^4H^3,H^3N^2.

Essigsaures Kali.

Kali aceticum. Acetate de potasse. Acetate of Potassa.

Syn.: Essigsaures Kaliumoxyd. Acetas kalicus. Terra foliata Tartari. Arcanum Tartari.

Formel. $KO,C^4H^3O^3 + HO$. Aequivalent = 107.

Geschichtliches. Schon von Raymund Lull gekannt, jedoch erst von Phil. Müller in Freiburg im 17. Jahrhundert in den Arzneischatz eingeführt.

Darstellung. Man neutralisirt reines kohlensaures Kali mit Essigsäure, die aus essigsaurem Natron durch Schwefelsäure entwickelt wurde und dampft zur Trockne ab.

Wendet man nicht Kali carb. pur., sondern gereinigte Pottasche an, so hält das Salz viel Chlorkalium und oft schwefelsaures und phosphorsaures Kali. Bei Anwendung unreiner Essigsäure wird das Salz gelblich bis bräunlich gefärbt.

Die Methoden, nach denen Bleizuckerlösung durch kohlensaures oder schwefelsaures Kali gefällt und die filtrirte Lösung durch Schwefelwasserstoffgas vom Blei befreit werden soll, sind verwerflich, da Spuren von Blei das Präparat verunreinigen können, sicher aber schwefelsaures und unterschwefligsaures Kali hierdurch in dasselbe gelangen.

Eigenschaften. Das geschmolzene Salz ist wasserfrei; das durch Abdampfen zur Trockne unter Umrühren dargestellte Salz

ist $KO,C^4H^3O^3 + HO$ und bildet weisse Krystallschüppchen. Bei längerem Hinstellen einer stark abgedampften Lösung an einen kühlen Ort scheiden sich wasserhelle Säulen eines krystallwasserreicheren Salzes ab.

Das trockne Salz schmilzt noch unterhalb der Glühhitze unzersetzt zu einer öligen Flüssigkeit, die bei 292° C. krystallinisch erstarrt. Es schmeckt warm, stechend salzig und zerfliesst äusserst leicht an der Luft. Bei 14° C. löst sich 1 Th. des Salzes in 0,44 Th. Wasser zu neutral reagirender Flüssigkeit. Die gesättigte Lösung zeigt 169° C. Siedepunkt und enthält auf 1 Theil Salz nur 0,125 Theile Wasser, entsprechend $2(KO,C^4H^3O^3) + 3HO$. Die verdünnte wässrige Lösung schimmelt bei'm Aufbewahren und enthält alsdann kohlensaures Kali. Löst sich in 3 Th. kalten und 2 Th. heissen absoluten Alkohols; Aether fällt das Salz aus dieser Lösung krystallinisch. Aus der alkoholischen Lösung des essigsauren Kalis scheidet kohlensaures Gas reichlich kohlensaures Kali ab und die Lösung enthält nun viel Essigäther.

Bei der trocknen Destillation liefert das essigsaure Kali Aceton, brenzliches Oel, etwas Essigsäure, brennbares Gas, kohlensaures Gas und Wasser; im Rückstand bleibt durch etwas Kohle grau gefärbtes kohlensaures Kali.

Prüfung. Das Salz muss farblos, völlig löslich im Wasser sein und neutral reagiren. Die Lösung darf weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Schwefelammonium verändert werden, eben so wenig durch essigsaures Silberoxyd und durch Chlorbaryum.

Anwendung. Seiner Zerfliesslichkeit wegen gibt man es nicht in Pulverform, sondern in Mixturen. Man hält unter dem Namen Liquor Kali acetici oder Kali aceticum solutum eine Auflösung von 1 Th. trocknen essigsauren Kalis in 2 Th. Wasser vorräthig, die ein spec. Gew. = 1,14—1,15 hat (Hannövr. Pharm.). Pharm. bor. ed. VII. lässt 100 Th. Acid. acet. dilut. von 1,038 spec. Gew. mit Kali bicarbonic. pur. neutralisiren (mit 48 Theilen desselben) und mit destillirtem Wasser verdünnen, dass das Ganze 142 Theile beträgt mit dem spec. Gew. 1,176 bis 1,180, entsprechend 33,3 Procent essigsauren Kalis. Lange darf diese Lösung wegen Schimmelbildung nicht vorräthig gehalten werden.

Man erkennt das essigsaure Kali durch Vermischen der Lösung mit Weinsäure an der Bildung des Weinsteinniederschlags und an dem Essiggeruch, den sie bei Zusatz von Schwefelsäure entwickelt.

Zweifach essigsaures Kali = $KO,C^4H^3O^3 + C^4H^4O^4$. Ein sauer reagirendes Salz, in rhombischen Säulen krystallisirend, welches erst zwischen 200 und 300° C. Essigsäure verliert und zu neutralem Salz wird (Melsens).

Essigsaures Natron.

Natrum aceticum. Acetate de Soude. Acetate of Soda.

Syn.: Essigsaures Natriumoxyd. Acetas natricus. Terra foliata crystallisata.

Formel des krystallisirten Salzes = $NaO,C^4H^3O^3 + 6HO$ (officinelles Salz). Formel des wasserfreien = $NaO,C^4H^3O^3$.

Aequivalent des krystallisirten = 136, des wasserfreien = 82.

Entdecker. Friedrich Meyer in Osnabrück (1767).

Darstellung. Holzessig oder gemeiner Essig wird mit schwefelsäure- und salzsäurefreiem kohlensauren Natron gesättigt, die Flüssigkeit eingedampft und im irdenen oder eisernen Gefäss bei einer Temperatur nahe 300° C. geröstet und geschmolzen, bis eine herausgenommene Probe, in Wasser gegeben, eine farblose Lösung gibt. Man giesst die Masse auf ein Eisenblech aus, bringt sie nach dem Erkalten in den Kessel zurück, zieht durch die vierfache Menge heissen Wassers das lösliche Salz aus der kohligen Masse, dampft die filtrirte Lauge zum Krystallisationspunkte ein und trocknet die durch Abkühlen erhaltenen Krystalle auf Fliesspapier bei gewöhnlicher Temperatur.

Erklärung. Essigsaures Natron schmilzt bei Temperaturen um 300° C. ohne Zersetzung und beginnt erst bei etwa 350° C. sich zu zersetzen, während die organischen Beimengungen des Essigs (Farbstoffe, Gerbsäuren etc.) und die brenzlichen, theerartigen Stoffe des Holzessigs bei diesen Temperaturen verkohlt und hiermit in Wasser unlöslich werden. Sollte die filtrirte Lauge etwas alkalisch reagiren, so sättigt man sie mit etwas reinem concentrirten Essig vor dem Abdampfen zum Krystallisationspunkte. Stark concentrirte Lösungen des essigsauren Natrons bleiben oft noch längere Zeit, selbst bei 10° C. flüssig und erstarren dann bei'm Rütteln des Gefässes plötzlich, wobei die Temperatur wegen Freiwerdens der latenten Wärme rasch auf 52 bis 59° C. steigt.

Auch für essigsaures Natron hat man die Darstellung aus Bleizucker mit kohlensaurem Natron empfohlen; sie ist aber aus denselben Gründen verwerflich, welche schon bei'm essigsauren Kali angegeben wurden. Ebenso ist es bedenklich, den durch unreines koh-

lensaures Natron hineingelangten Schwefelsäuregehalt des Salzes durch essigsauren Baryt entfernen zu wollen, da leicht Beimengungen dieses giftigen Salzes zurückbleiben.

Eigenschaften. Das 6fach gewässerte essigsaure Natron krystallisirt in farblosen Säulen des 2- und 1gliedrigen Systems, die nur wenig an der Luft verwittern und salzig-bitter schmecken. Bei 100° C. schmilzt es in seinem Krystallwasser, wird durch Wasserverlust wieder fest, weiss und schmilzt bei höherer Temperatur auf's Neue; bei 319° C. erstarrt es wieder. Gleiche Aequivalente essigs. KO und essigs. NaO zeigen den Erstarrungspunkt + 224° C. Bei starker Hitze liefert es als Zersetzungsprodukte braunes Destillat, aus brenzlichem Oel, Aceton, Essigsäure und Wasser bestehend, ein Gasgemenge aus Sumpfgas und Kohlensäure und einen Rückstand von kohlehaltigem kohlensauren Natron.

Es löst sich in 4 Th. Wasser von 6° C. und 3 Th. Wasser von mittler Temperatur; die im Sieden gesättigte Lösung enthält nach Berzelius bei einer Siedetemperatur von 124°,4 C. auf 1 Theil trocknes Salz 0,48 Th. Wasser, ist also nahezu $NaO,C^4H^3O^3 + 4\frac{1}{2} HO$.

Das Salz löst sich in 2 Th. siedenden höchst rectificirten Weingeistes und wird aus der weingeistigen Lösung durch Aether krystallinisch gefällt. Seine Lösungen reagiren neutral.

Prüfung. Sie geschieht auf Metalle (durch HS und H^4HS), Schwefelsäure, Salzsäure und auf Neutralität wie bei'm essigsauren Kali. Man erkennt das Salz daran, dass keines der gewöhnlichen Reagentien Niederschläge in dessen Lösung hervorbringt, ausser antimonsaurem Kali; an der gelben Färbung, die es dem brennenden Weingeist mittheilt und am Essigsäuregeruch nach Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure.

Anwendung. Zum innerlichen Gebrauche in Pulvern und Mixturen. Will man es zu Pillen mischen, so muss vorher sein Krystallwasser entfernt werden (Natrum aceticum siccum).

Essigsaurer Kalk = $CaO,C^4H^3O^3 + HO$ krystallisirt; = $CaO,C^4H^3O^3$ bei 100° C. getrocknet. Aequivalent des letzteren = 79.

Durch Lösen des kohlensauren Kalks in wässriger Essigsäure, vollständige Sättigung der Säure durch Kalkmilch, Filtriren und Abdampfen zu bereiten. Man gibt einen kleinen Ueberschuss an Aetzkalk zu, filtrirt erst nach dem Erhitzen zum Sieden und sättigt die filtrirte schwach alkalische Flüssigkeit genau mit reiner Essigsäure. So erhält man das Salz frei von Eisen und Talkerde. Kohlensaurer Kalk allein kann die verdünnte Essigsäure nie vollständig neutralisiren.

Das Salz krystallisirt in Nadeln, die an der Luft zu weissem Pulver verwittern und ist leicht löslich im Wasser, schwieriger löslich im Weingeist.

Gibt bei der trocknen Destillation viel Aceton. Liefert mit Chlorcalcium eine luftbeständige Verbindung = CaCl + CaO,$C^4H^3O^3$ + 10HO.

Der essigsaure Kalk dient zur Bereitung reiner Essigsäure aus Holzessig, ferner als Zusatz zu schwierig verbrennlichen thierischen Substanzen bei'm Einäschern, um dieses letztere zu befördern (H. Wackenroder).

Essigsaure Thonerde = $Al^2O^3,3C^4H^3O^3$ + HO, Aeq. = 211,5, durch Auflösen des frisch gefällten noch feuchten gallertartigen Thonerdehydrats in kaltem Acetum concentratum und Abdunsten bei gelinder Wärme darstellbar. Eine gummiartige, Lacmus röthende zerfliessliche Masse von schrumpfendem Geschmack. Ihre wässrige Lösung, mit Alkalisalzen vermischt, zum Sieden erhitzt, scheidet Thonerdehydrat aus.

Eine Flüssigkeit, durch Fällung wässriger Lösung von 5 Th. Alaun durch 6 Th. Bleizucker und Filtriren erhalten, kommt als essigsaure Thonerde in den Handel; diese als Beitzmittel bei'm Färben der Baumwolle dienende Lösung enthält noch alles schwefelsaure Kali, Natron und Ammoniak des Alauns und gewöhnlich noch einen Rest von Bleizucker, kann deshalb selbstverständlich nicht zum medicinischen Gebrauche dienen.

Essigsaures Eisenoxyd.

Ferrum aceticum oxydatum, Acetate de Fer, Acetate of Iron.

a) Normales essigsaures Eisenoxyd = $Fe^2O^3,3C^4H^3O^3$. Aeq. = 233.

Darstellung. Man fügt zur Lösung von 18 Th. essigsauren Kalis in 28 Th. Weingeist von 0,85 spec. Gew. und 6 Th. Wasser 17 Th. völlig trocknes normales schwefelsaures Eisenoxyd $Fe^2O^3,3SO^3$, digerirt 3 Tage lang unter öfterem Schütteln, seiht durch Leinen, presst den Rückstand und filtrirt die ganze Lösung. Andere Methoden, wie die Fällung der wässrigen Lösung des dreifach schwefelsauren Eisenoxyds durch genügende Mengen von essigsaurem Baryt oder Bleizucker, sind verwerflich, wegen der Gefahr einer Verunreinigung des Produkts mit dem giftigen Baryt- oder Bleisalz.

Eigenschaften. Eine dunkelrothbraune Lösung, die nach Zusatz von Alkalisalzen und Verdünnung mit Wasser zum Sieden erhitzt, alles Eisenoxyd als basisches Salz fallen lässt. (Hierauf gründet sich eine gute Trennungsmethode des Eisenoxyds von Erdalkalien und Manganoxydul).

E. Meyer beobachtete, dass eine Lösung des essigsauren Eisenoxyds bei Winterkälte glänzend dunkelrothe Krystallblättchen ausschied = $Fe^2O^3,3C^4H^3O^3$ + HO, die im Verschlossenen zerflossen und an der Luft verwitterten.

b) Zweifach essigsaures Eisenoxyd = $Fe^2O^3,2C^4H^3O^3$. Aeq. = 182.

Dahin gehört Liquor Ferri acetici der Pharm. boruss. ed. VI. (Acetas oxydi ferri liquidus). Nach derselben werden 6 Unzen

Eisenchloridlösung von 1,535 bis 1,540 spec. Gew. (mit 16,66 Proc. Eisengehalt) mit 72 Unzen Wasser verdünnt und die Mischung durch 10 Unzen oder so viel Aetzammoniakflüssigkeit von 0,960 spec. Gew. unter sorgfältigem Umrühren und raschem Zusatz gefällt, dass die Mischung deutlich alkalisch reagirt.

Der erhaltene Niederschlag wird auf Leinen gesammelt, gut ausgewaschen, gelinde gepresst, der mit Leinen umwickelt gebliebene Presskuchen in Fliesspapier gewickelt und die Pressung vorsichtig gesteigert, so lange das Papier dabei noch feucht wird. Die zwischen 4 und 4½ Unzen betragende Menge des noch knetbaren Eisenoxydhydrats wird sorgfältigst mit 7 Unzen reinem farblosen Acetum concentratum von 1,040 spec. Gew. (und 25 Proc. Gehalt an wasserfreier Essigsäure) nach und nach angerührt, in eine verschliessbare Flasche gegeben und bei gewöhnlicher Temperatur oder bei sehr gelinder Wärme unter öfterem starken Schütteln stehen gelassen, bis sich das Eisenoxydhydrat gelöst hat; es darf höchstens eine kleine Menge Eisenoxydhydrat ungelöst bleiben. Die durch Leinen geseihte Flüssigkeit wird in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt.

Die Farbe des Liquor Ferri acetici ist rothbraun; das spec. Gew. = 1,140, der Gehalt an Eisen = 8 Proc. oder an Eisenoxyd = 11,43 Proc.

Erklärung. Die Anwendung von Aetzammoniak zur Fällung des Eisenoxyds wurde von Mohr empfohlen; sie ist der Fällung durch Aetzkalilauge, Aetznatron, einfach und doppelt kohlensaures Kali oder Natron bei weitem vorzuziehen, weil bei Rückhalt von Kali oder Natron die Lösung sich bei'm Aufbewahren regelmässig durch Abscheidung von basischem Eisenoxydsalz trübt, was bei Benutzung von Ammoniak und sorgfältigem Auswaschen des gebildeten Salmiaks nicht stattfindet.

6 Unzen Eisenchloridlösung von 16,66 Proc. Eisengehalt besitzen 1 Unze Eisen und 7 Unzen Acet. concentratum mit 25 Proc. Gehalt an wasserfreier Essigsäure enthalten 1,75 Unzen $C^4H^3O^3$. Die Aequivalente $2Fe : 2(C^4H^3O^3) = 56 : 102$ verlangen für 1 Unze Eisen 1,82 Unzen $C^4H^3O^3$. Daraus geht hervor, dass der Liquor Ferri acetici der Preuss. Pharm. ed. VI. zweifach essigsaures Eisenoxyd = $Fe^2O^3,2C^4H^3O^3$ gelöst enthält. Auch Ferrum aceticum solutum der Preuss. Pharmacopöe ed. VII. (durch Umwandlung des Eisenvitriols in $Fe^2O^3,3SO^3$ mittelst SO^3 und NO^5, Fällung des Fe^2O^3-hydrats mittelst Ammoniaks und Lösen des wohl-

wohlgewaschenen Niederschlags in Acid. acet. dilut. bereitet) ist ein Lösung des $Fe^2O^3,2C^4H^3O^3$ von 1,134 bis 1,138 spec. Gew. mit 8 Proc. Eisen. Ebenso das Präparat der Hannöv. Pharmacopöe von 1861 (durch Lösen des Eisens in NO^5, Fällen der Lösung mit Ammoniak, Auflösen des Fe^2O^3-hydrats in Acet. concentrat. bereitet). Durch vorsichtiges Abdunsten im Wasserbade lässt sich auch ein trocknes essigsaures Eisenoxyd darstellen, welches seine Löslichkeit im Wasser behält.

Prüfung. Auf Bleigehalt durch verdünnte Schwefelsäure, sowie durch Schwefelwasserstoff in der mit etwas Salzsäure angesäuerten Lösung; auf Baryt durch verdünnte Schwefelsäure.

Auf Kupfer und Zink durch Fällung mit überschüssigem Aetzammoniak und Zusatz von HS zum Filtrat; auf Kupfer besser durch HS in der mit HCl angesäuerten Lösung. Das Präparat darf keinen schlammigen hellrothbraunen Bodensatz haben, sondern muss intensiv rothbraun und klar erscheinen.

Das Eisenoxyd wird an dem blauen Niederschlag erkannt, den Kaliumeisencyanür in der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit bewirkt, während die Essigsäure, durch concentrirte Schwefelsäure abgeschieden, sich durch den Geruch zu erkennen gibt.

Anwendung. Die essigsaure Eisenoxydlösung dient zur Bereitung der Tinctura Ferri acetici aetherea, die nach Pharm. bor. ed. VI. und ed. VII. durch Mischen von 1 Unze Aether, 2 Unzen Spirit. Vin. rectificatissimus und 9 Unzen Liq. Ferri acet. (Ferr. acet. solut.) bereitet wird, klar und braun erscheint, ein spec. Gew. von 1,065 bis 1,075 und einen Eisengehalt von 6 Proc. besitzen soll. Klaproth bereitete sie 1803 zuerst.

Auch als Mittel bei Arsenvergiftung hat man das essigsaure Eisenoxyd empfohlen; die VI. Ausg. der Pharm. bor. hat als Ferrum hydrico-aceticum in Aqua (Liquor Ferri oxydati hydrato-acetici) ein trübes rothbraunes Gemisch aus 2 Th. Eisenoxydhydrat unter Wasser (Ferr. hydr. in Aqua) und 1 Th. Liq. Ferri acetici. Wird bei Vergiftungen durch Arsensäure und arsensaure Salze als Gegenmittel angewendet.

Essigsaures Zinkoxyd. Zincum aceticum $= ZnO, C^4H^3O^3$. Aequivalent $= 91,6$.

Kohlensaures Zinkoxyd wird in warmer wässriger Essigsäure gelöst und die Lösung zur Krystallisation verdunstet; bei'm Eindampfen in der Wärme krystallisirt $ZnO,C^4H^3O^3 + HO$, bei freier

Verdunstung $ZnO,C^4H^3O^3 + 3HO$ in perlglänzenden 6seitigen Blättchen des 2- und 1gliedrigen Systems. Die Krystalle schmelzen bei'm Erhitzen, verlieren Wasser nebst etwas Essigsäure und verbrennen mit Zinkflamme. Sie lösen sich leicht im Wasser; Schwefelwasserstoffgas fällt daraus weisses hydratisches Schwefelzink, Blausäure fällt einen Theil des Zinks als Cyanzink ZnCy, das übrige ZnO bleibt in der frei gewordenen Essigsäure gelöst. Galläpfelaufguss fällt weisses gerbsaures Zinkoxyd. Ein Gehalt an Eisen, Blei, Kupfer würde bei diesen Proben leicht erkannt werden. Dient zur Darstellung des Cyanzinks.

Auch Zinkoxyd und metallisches Zink lösen sich in Essigsäure; deshalb dürfen Zinkgefässe weder in der Küche, noch im Laboratorium benutzt werden.

Essigsaures Bleioxyd.

a) Einfach essigsaures Bleioxyd.

Plumbum aceticum. Acetate de Plomb. Acetate of Lead.

Syn.: Bleizucker, Sacharum Saturni. Sel ou Sucre de Saturne ou de Plomb. Sugar of Lead. Acetas plumbicus.

Formel = $PbO,C^4H^3O^3 + 3HO$. Aequivalent = 189,5.

Geschichtliches. Schon Basilius Valentinus kannte den Bleizucker.

Darstellung im Grossen:

a) Nach Berard. Man übergiesst zerkleinertes Blei in Kübeln mit starkem destillirten Essig, lässt diesen bald wieder auf einen zweiten, dritten und weiteren mit zerkleinertem Blei gefüllten Kübel ab; dann von diesen wieder auf den ersten, dessen Blei unterdessen sich auf Kosten des Sauerstoffs der Luft oxydirte und mit der anhängenden Essigsäure sich verband; dann wieder auf den zweiten Kübel und so fort, bis der Essig hinreichend mit Bleioxyd gesättigt ist.

b) Nach Mitscherlich benutzt man Kupferkessel, in denen einige Bleiplatten liegen, zur Auflösung der Bleiglätte oder des unreinen Bleiweisses, dampft den entstandenen Bleiessig (basisch essigsaures Bleioxyd) ab, fügt so viel Essig hinzu, dass Bleizucker entsteht (was an der Lacmus röthenden Eigenschaft der Lösung erkannt wird) und lässt die geklärte Flüs-

sigkeit krystallisiren. Die Gegenwart des metallischen Bleis hindert die Lösung des Kupfers vom Kessel und des Kupferoxyds der unreinen Bleiglätte. Man erhält 1½ Theile Bleizucker aus 1 Theil Bleiglätte.

Man benutzt zur Bleizuckerbereitung theils *Schnellessig*, theils *gereinigten Holzessig*. Anstatt des zerkleinerten Bleis wendet man auch *dünn gewalzte Bleibleche* an.

Zum pharmaceutischen Gebrauche genügt es, den im Handel vorkommenden, nur etwas verwitterten, mit etwas anhängendem kohlensauren Bleioxyd und braunem Farbstoff verunreinigten Bleizucker in destillirtem Wasser, unter Zusatz von ein wenig *Essigsäure* zu lösen und zur Krystallisation an einen warmen, allmälig erkaltenden Ort hinzustellen, um reine Krystalle zu erhalten.

Eigenschaften. Der Bleizucker erscheint in wasserhellen Säulen des 2- und 1gliedrigen Systems, von schrumpfend-süssen Geschmack und giftiger Wirkung. Löslich in 1 Th. Wasser von 40° C. und in ½ Th. kochendem Wasser. Ziemlich leicht löslich in Weingeist von 0,828 spec. Gew. Aether fällt ihn aus dieser Lösung.

Die wässrige Lösung *röthet Lacmus, grünt aber Veilchensyrup.* Der Bleizucker verwittert an der Luft und bedeckt sich mit einer Rinde von kohlensaurem Bleioxyd. *Bei'm Kochen der wässrigen Bleizuckerlösung entweicht etwas Essigsäure und der Bleizucker geht in basisches Salz über.* Die Lösung von 1 Th. Bleizucker in 8 bis 16 Th. Wasser wird bei Abhaltung aller Kohlensäure durch Ammoniak, Kalkwasser oder Barytwasser nicht gefällt.

Der Bleizucker schmilzt bei 75°,5 C., verliert sein Wasser und gibt wasserfreies weisses *essigsaures Bleioxyd* $PbO,C^4H^3O^3$, welches aus siedendem Weingeist in 6seitigen Tafeln krystallisirt.

Bei der trocknen Destillation liefert das essigsaure Bleioxyd *Aceton, Sumpfgas, Kohlensäure* und *lockeres graues pyrophorisches kohlenhaltiges metallisches Blei.* Bei 280° C. entweicht *Aceton* und *Kohlensäure*, während geschmolzenes *zweidrittel essigsaures Bleioxyd* $= 3PbO,2C^4H^3O^3$ hinterbleibt.

Prüfung. Guter Bleizucker muss farblos, gut krystallisirt sein, sich in destillirtem Wasser klar lösen und darf durch Aetzammoniak nicht blau gefärbt werden. Ein Kupfergehalt kann auch durch Kaliumeisencyanür entdeckt werden, dessen Lösung die des

reinen Bleizuckers rein weiss, die des kupferhaltigen aber röthlich fällt. Ein Stich in's Bläuliche an dem durch dasselbe Reagens hervorgebrachten Niederschlage würde einen Eisengehalt anzeigen.

Anwendung. Der Bleizucker wird in sehr kleinen Gaben innerlich angewendet. Da er mit den meisten Pflanzenauszügen Niederschläge hervorbringt, so darf er nur mit Zucker abgerieben in Pulverform gegeben werden. Auch zum äusserlichen Gebrauche wird er mannigfach benutzt.

Man erkennt den Bleizucker an seinem Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure, welche aus ihm den Geruch nach Essigsäure entwickelt und gleichzeitig einen weissen Niederschlag gibt, der sich in Kalilauge löst und dessen alkalische Lösung durch Schwefelwasserstoff geschwärzt wird.

b) Basische Bleiacetate.

Man kennt

1) Zweidrittel essigsaures Bleioxyd $= 3PbO,2C^4H^3O^3 + HO$. Aequivalent = 445,5.

Entsteht bei Digestion der wässrigen Lösung von 190 Theilen Bleizucker mit 56 Theilen reinem feingepulverten Bleioxyd bis zur Lösung und Verdunstung zur Krystallisation, vor Kohlensäure geschützt. Wasserhelle glänzende 6seitige Tafeln von alkalischer Reaction, in gleichen Theilen kaltem Wasser löslich.

Durch Auflösung von Bleizucker sowohl, als auch von drittelessigsaurem Blei oxyd erlangt diese Lösung Syrupdicke und verliert ihre Krystallisirbarkeit.

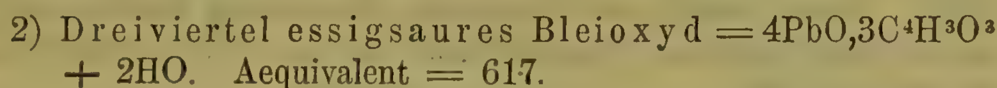
Kohlensäuregas fällt aus der Lösung kohlensaures Bleioxyd.

Pharmacop. boruss. ed. VII. lässt 1 Gewichtstheil vorher geglühte und laevigirte Bleiglätte und 3 Gew. Th. zerriebenen Bleizucker mit einander genau vermischen, mit 10 Gew. Th. destillirtem Wasser übergiessen in einer verschlossenen Flasche unter öfterem Schütteln so lange maceriren, bis der grösste Theil der Bleiglätte gelöst ist und der bleibende geringe Bodensatz weiss erscheint. Dieser Bleiessig (Plumbum hydrico-aceticum solutum, Liquor Plumbi hydrico-acetici, Acetum plumbicum, Acetum saturninum, Liquor Plumbi acetici basici, Vinaigre de Plomb, Bleiextract, Extractum Saturni) enthält sonach hauptsächlich zweidrittel essigsaures Bleioxyd.

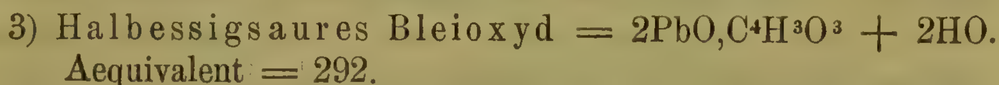
Die hierbei benutzte Bleiglätte muss kupferfrei sein, weil sonst der Bleiessig in Folge eines Kupferoxydgehalts blau wird. Man entfernt den Kupfergehalt durch Digestion des Bleiessigs mit dünnem Bleiblech. Oder man entzieht der Glätte vorher das Kupferoxyd durch Schütteln mit wässrigem kohlensauren Ammoniak; die so behandelte Glätte wird dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und schwach geglüht. Das specifische Gewicht des Bleiessigs = 1,235—1,240. Der Bleiessig bräunt das gelbe Curcumapapier; er wird durch Kohlensäuregas stark weiss gefällt.

Er bringt den Schleim des arabischen Gummis zum Gerinnen.

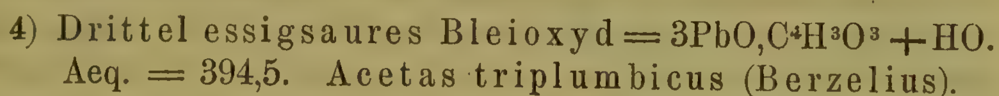
Durch weiteres Eindampfen lässt er sich bis zu einem spec. Gew. von 1,28 concentriren.


2) Dreiviertel essigsaures Bleioxyd = $4PbO,3C^4H^3O^3 + 2HO$. Aequivalent = 617.

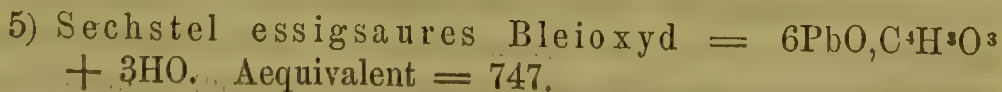
fällt in perlglänzenden Blättchen nieder, wenn Bleiessig mit Weingeist vermischt wird (Kromayer).


3) Halbessigsaures Bleioxyd = $2PbO,C^4H^3O^3 + 2HO$. Aequivalent = 292.

Man digerirt 190 Theile Bleizucker mit 112 Theilen reinem Bleioxyd und 224 Theilen Wasser unter öfterem Schütteln, mischt die klar abgegossene Lösung mit dem 4fachen Volum Weingeist und stellt ruhig hin. Nach einigen Stunden haben sich Krystalle dieses Salzes abgesetzt (Schindler).


4) Drittel essigsaures Bleioxyd = $3PbO,C^4H^3O^3 + HO$. Aeq. = 394,5. Acetas triplumbicus (Berzelius).

Man digerirt 1 Theil Bleizucker mit 1,2 Theil Bleiglätte und Wasser längere Zeit und mischt das Filtrat mit Weingeist. Der Niederschlag besteht aus drittel essigsaurem Bleioxyd und bildet feine Nadeln, die sich in 5 bis 6 Theilen siedendem Wasser lösen, Curcumapapier bräunen, Veilchensaft grünen, weniger süss schmecken als Bleizucker und durch Kohlensäure rasch zerlegt werden.


5) Sechstel essigsaures Bleioxyd = $6PbO,C^4H^3O^3 + 3HO$. Aequivalent = 747.

Bildet den weissen Bodensatz bei Bereitung des Bleiessigs, der jedoch auch kohlensaures Bleioxyd enthalten kann. Entsteht bei'm Fällen des Bleiessigs mit überschüssigem Ammoniak. Weisses

Pulver im siedendem Wasser ein wenig löslich und daraus in weissen Nadeln krystallisirend.

Döbereiner erklärte den Bleiessig für halbessigsaures Bleioxyd = $2PbO,C^4H^3O^3$; Buchner, Berzelius und L. Gmelin traten dieser Meinung bei. Dessen ungeachtet hat diese Ansicht bei Herausgabe der Pharmacop. boruss. keine Berücksichtigung gefunden. Die badische Pharmacopöe von 1841 hat 6 Unzen Bleizucker und 7 Unzen Bleiglätte, ihr Bleiessig ist also drittel essigsaures Bleioxyd = $3PbO,C^4H^3O^3$.

Der Codex medicamentarius hamburgensis 1845 verlangt auf 6 Unzen Bleizucker 3 Unzen Bleiglätte, will also den Bleiessig = $2PbO,C^4H^3O^3$; ebenso die hannövrische Pharm. von 1861. Wenn einmal eine basische Verbindung beliebt wird, so ist die der badischen Pharmacopöe als die bleioxydreichste die vorzüglichste.

Prüfung. Guter Bleiessig muss farblos sein, das vorgeschriebene spec. Gew. haben und mit Aetzammoniak vermischt nicht blau werden, also nicht kupferhaltig sein. Nach manchen Pharmacopöen soll die Digestion des Bleioxydes mit der Bleizuckerlösung nur bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen werden; eine solche Flüssigkeit enthält ²/₃ essigsaures Bleioxyd, welches im Alkohol leicht löslich ist. Der an der Luft trübe gewordene Bleiessig enthält stets einfach-essigsaures Bleioxyd.

Anwendung. Man braucht den Bleiessig mit Wasser vermischt äusserlich. Die Mischung desselben mit 24 Theilen destillirtem Wasser ist die Aqua plumbica seu saturnina, das Bleiwasser der Officinen. Eine Mischung mit 48 Theilen Brunnenwasser und 4 Theilen rectificirtem Weingeist stellt das Goulardsche Wasser, Aqua vegeto-mineralis Goulardi, dar (1767 von Goulard empfohlen). Die erstere Mischung soll klar sein, die letztere ist weiss getrübt durch PbO,CO^2 und PbO,SO^3 in Folge des Gehaltes des Brunnenwassers an schwefelsauren Salzen und Kohlensäure.

Der Bleiessig ist auch ein Ingrediens der Bleisalbe, Unguentum plumbi, Ceratum Saturni, welche durch Vermischen von 8 Theilen weissen Wachs, 29 Theilen Schweinefett und 3 Theilen Bleiessig erhalten wird. Eine solche Salbe muss blendend weiss sein. Ueber das öftere Gelbwerden derselben hat man viele Klagen geführt und die Ursache in verschiedenen Verhältnissen gesucht.

Namentlich soll der Gehalt des Bleiessigs an sechstelessigsaurem Bleioxyd, welches sich durch Stehen desselben an der Luft bildet, die Ursache sein, während Andere das Gelbwerden durch Anwendung eiserner Spatel u. s. w. herbeigeführt glauben. So viel ist gewiss, dass, wenn alle zur Bereitung des Unguentum plumbicum angewandten Ingredienzen vollkommen untadelhaft sind, die Bleisalbe blendend weiss ist und längere Zeit bleibt. Durch Chlor gebleichtes Wachs darf nicht dazu verwendet werden.

Man erkennt den Bleiessig an seiner alkalischen Reaction und an seinem übrigen, dem des Bleizucker ähnlichen Verhalten.

Neutrales essigsaures Kupferoxyd.

Cuprum aceticum crystallisatum. Acetate de Cuivre. Acetate of copper.

Syn.: Krystallisirter oder destillirter Grünspan. Aerugo crystallisata. Verdet crystallisé. Flores Viride aëris. Acetas cupricus.

Formel. $CuO,C^4H^3O^3 + HO$. Aequivalent = 99,75.

Entdecker. Proust unterschied es zuerst vom Grünspan.

Darstellung. Man erhält das Salz durch Auflösen des Grünspans, basisch-essigsauren Kupferoxyds, in concentrirtem Essig und Abdampfen der filtrirten Lösung zur Krystallisation.

Eigenschaften. Es krystallisirt in durchscheinenden dunkelblaugrünen Säulen des 2- und 1gliedrigen Systems, die ein grünes Pulver liefern. Sie schmecken unangenehm metallisch, verwittern an der Luft und beschlagen mit einem grünlichen Pulver. Zur Lösung erfordern sie 14 Theile Wasser von gewöhnlicher Temperatur und 5 Theile siedendes; die Auflösung reagirt sauer. Auch im Weingeist ist das essigsaure Kupferoxyd etwas löslich.

Bei der trockenen Destillation liefert es kohlensaures und brennbares Gas, Wasser, Essigsäure und Aceton und kleine Mengen weisser Flocken von essigsaurem Kupferoxydul, die mit Wasser benetzt gelbes Kupferoxydul geben. Als Rückstand bleibt metallisches Kupfer mit etwas Kohle. Das Destillat hiess früher Kupferspiritus.

Durch Erhitzen der wässrigen Auflösung mit Zucker oder Honig wird das Salz zersetzt, indem sich rothes Kupferoxydul abscheidet. Man erhält ein neutrales essigsaures Kupferoxyd mit 5 Atom Wasser krystallisirt, wenn man die concentrirte Auflösung

desselben unter + 8° C. krystallisiren lässt. Diese sind blau gefärbt und verlieren 4 Atome Wasser, wenn sie bis auf + 30° erwärmt werden.

Prüfung. Das Aeussere dieses Salzes lässt schon seine Güte erkennen. Es muss mit Wasser eine ganz klare Auflösung geben.

Anwendung. In der Medicin sehr beschränkt; als Augenwasser u. s. w.

Man erkennt den Kupfergehalt des essigsauren Kupferoxyds an dem schwarzen Niederschlage, welchen Schwefelwasserstoff darin hervorbringt, an der blauen Färbung durch Aetzammoniak und die Essigsänre bei der Erhitzung mit etwas Schwefelsäure.

Basisch essigsaures Kupferoxyd.

Cuprum aceticum basicum. Sous-acetate de Cuivre.

a) Zweidrittel essigsaures Kupferoxyd = $3CuO, 2C^4H^3O^3 + 6HO$. Aequivalent = 275,25.

feine bläuliche Krystallschuppen, durch Behandlung des gemeinen Grünspans mit kaltem Wasser und freie Verdunstung gewonnen.

b) Halbessigsaures Kupferoxyd = $2CuO, C^4H^3O^3 + 6HO$. Aequivalent = 184,5.

Blaue Krystallschuppen.

c) Drittel essigsaures Kupferoxyd = $3CuO, C^4H^3O^3 + 2HO$. Aequivalent = 188,25,

Hellblaue bis hellgrüne Krystallschuppen.

Der gemeine Grünspan. Viride aëris. Aerugo. Spangrün. Verdet. Vert-de-gris. Verdigris. Subacetas cupricus

ist ein Gemenge von $^2/_3$, $^1/_2$ und $^1/_3$ essigsaurem Kupferoxyd. Er wird in Grenoble bereitet durch öfteres Besprengen von Kupferplatten mit Essig in warmen Räumen, in Schweden durch Schichtung der Kupferplatten mit Flanelllappen, die mit Essig getränkt werden; unter öfterem Befeuchten mit Essig werden die Platten der Luft dargeboten.

In Montpellier lässt man Weintrestern, die man in mit Stroh bedeckten Fässern aufhäuft, in Essiggährung übergehen, schichtet sie dann mit erhitzten Kupferplatten in irdenen, mit Stroh bedeck-

ten Töpfen, nimmt die Platten nach 4 Wochen heraus, lässt sie abtrocknen, benetzt sie wieder, lässt abermals trocknen, kratzt die Grünspandecke ab, schichtet die Platten auf's Neue mit sauren Weintrestern u. s. f. (Chaptal). So geht die Oxydation auf Kosten des Sauerstoffs der Luft vor sich und das gebildete Oxyd tritt mit der Essigsäure in Verbindung. Den Brei des abgekratzten Grünspans pflegt man in Formen oder in Säcke von Leder zu pressen.

Eigenschaften. Der Grünspan zeigt nicht immer eine ganz constante Zusammensetzung; er ist bald mehr blaugrün, bald reiner grün gefärbt, und stellt gewöhnlich eine zähe, schwer zerreibliche Masse dar, von unangenehm metallischem Geschmacke. Im Wasser zertheilt er sich und wird dabei theilweise zersetzt, indem sich zweidrittel essigsaures Kupferoxyd löst und unlösliches drittel essigsaures Kupferoxyd sich abscheidet.

Prüfung. Ein guter Grünspan muss sich in verdünnter Schwefelsäure vollkommen löslich zeigen und die Lösung darf, mit Aetzammoniak im Ueberschuss vermischt, keine Trübung geben.

Anwendung. Als Arzneimittel wird der Grünspan selten benutzt. Im höchst feingepulverten Zustande ist er ein Bestandtheil des Ceratum Aeruginis. Er dient zur Bereitung des krystallisirten essigsauren Kupferoxyds und zur Darstellung des Oxymel oder Linimentum Aeruginis, des Grünspansauerhonigs, welcher durch Auflösen des Grünspans in Essig und Einkochen der filtrirten Lösung mit gereinigtem Honig gewonnen wird. Es geschieht hierbei eine Reduction des Kupferoxyds durch den Honigzucker und gelbrothes Kupferoxydul scheidet sich ab; dieses Arzneimittel muss daher vor jedesmaligem Gebrauche mit einem Porzellanspatel aufgerührt werden.

Essig-arsenigsaures Kupferoxyd.

Formel. $CuO,C^4H^3O^3 + 3(CuO,AsO^3)$. Aequivalent = 507.

Unter dem Namen Schweinfurter Grün, Wiener Grün, Kaisergrün, Mitisgrün im Farbwaarenhandel. Häufig mit Gyps oder Schwerspath gemengt, dann als Berggrün und Neuwiedergrün bezeichnet.

Wird im Grossen aus arseniger Säure und Grünspan auf mancherlei Weise dargestellt, so z. B. indem man gepulverten Grünspan mit Wasser von 50° C. zum dünnen Brei anrührt, diesen durch ein feines Haarsieb schlägt

und das Durchgelaufene noch warm in die beständig im Kochen erhaltene Lösung von 4 Theilen arseniger Säure in 50 Theilen Wasser einrührt (Ehrmann).

Diese sattsmaragdgrüne höchst giftige Farbe ist ein krystallinisches Pulver, welches bei'm Glühen auf Kohle Knoblauchgeruch gibt, in verdünnten Mineralsäuren sich auflöst, und mit Natronlauge gekocht rothes Kupferoxydul ausscheidet, während arsensaures Natron sich löst. Sie wird leider nur zu häufig zu grünem Papier, grünen Tapeten, Rouleaux, Kleiderstoffen etc. verwendet. Es sollte kein Apotheker Convolutkästchen, Reagensglasschilder u. dergl., die mit solchem grünen Papier gefertigt sind, benutzen.

Essigsaures Quecksilberoxydul.

Hydrargyrum aceticum oxydulatum. Acetate de Protoxyde de Mercure. Acetate of Quicksilver.

Syn.: Acetas hydrargyrosus. Mercurius acetatus.

Formel. $Hg^2O,C^4H^3O^3$. Aequivalent = 259.

Entdecker: Le Febvre im 17. Jahrhundert. Stromeyer (1802) erkannte die Zusammensetzung dieses Salzes.

Darstellung. Drei Theile einer Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls von 1,100 spec. Gew. werden mit drei Theilen destillirtem Wasser verdünnt und es wird 1 Theil einer Lösung des essigsauren Kalis von 1,180 spec. Gew. abgewogen. Beide Lösungen werden für sich zum Kochen erhitzt und in einem dem Licht unzugänglichen Gefässe kochendheiss vermischt. Durch doppelte Wahlverwandtschaft geht die Zersetzung der beiden Salze vor sich, indem sich das gebildete essigsaure Quecksilberoxydul bei'm Erkalten abscheidet während salpetersaures Kali in der Lösung bleibt. Das erhaltene Salz wäscht man mit kaltem Wasser ab, und trocknet es im Schatten ohne Anwendung von Wärme (J. E. Schacht).

Eigenschaften. Es bildet weisse, perlmutterglänzende, biegsame, zarte Schuppen oder Blättchen, welche sich fettig anfühlen, ist geruchlos, schmeckt unangenehm metallisch, ist luftbeständig und wird im Lichte leicht schwarz. Es erfordert 133 Theile Wasser von 15° C. zur Lösung. Durch Temperatur-Erhöhung wird die Löslichkeit sehr vermehrt; durch Kochhitze wird es indessen theilweise zersetzt. Im Alkohol und Aether ist es unlöslich.

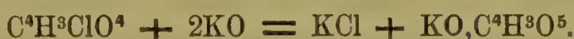
Prüfung. Das äussere Ansehen lässt die Güte des Präparates schon erkennen. In heissem destillirten Essig muss es vollkommen auflöslich sein. Diese Lösung muss durch Salzsäure vollkommen zersetzt werden, so dass in der abfiltrirten Flüssigkeit kein Quecksilber mehr vorhanden ist, sonst enthielt es essigsaures Quecksilberoxyd.

Anwendung. Das essigsaure Quecksilberoxydul wird zum innerlichen Gebrauche in Pulverform mit Zucker abgerieben gegeben und Pflanzenstoffe, Basen und Säuren dabei vermieden, welche zersetzend darauf einwirken.

Das essigsaure Quecksilberoxydul erkennt man bei'm Erhitzen in der Glasröhre an den entweichenden Dämpfen der Essigsäure und an dem Anflug von metallischem Quecksilber. Dabei entwickelt sich ein Geruch ähnlich dem des Katzenharns.

Monochloressigsäure = $C^4H^3ClO^4$ = $HO,C^4H^2ClO^3$ (= Glykolsäureoxychlorür = $C^4H^3O^4Cl$). Aequivalent = 94,5,

entdeckt von Leblanc, genauer analysirt von R. Hofmann; entsteht bei Einwirkung des Chlors auf Eisessig. Krystallisirt in rhombischen Tafeln. Liefert mit Kalilauge gekocht glykolsaures Kali ($KO,C^4H^3O^5$) und Chlorkalium.



$$C^4H^3ClO^4 + 2KO = KCl + KO,C^4H^3O^5.$$

Mit Ammoniak gekocht liefert sie Glykocoll ($C^4H^5NO^4$) und Salmiak.



$$C^4H^3ClO^4 + 2H^3N = H^4NCl + C^4H^5NO^4$$

Trichloressigsäure = $C^4HCl^3O^4$ = $HO,C^4Cl^3O^3$, Aeq. = 163,5,

wurde von Dumas 1830 entdeckt. Entsteht bei länger andauernder Einwirkung des Chlors auf Eisessig. Bildet farblose Octaëder. Wird bei Behandlung mit Kaliumamalgam und Wasser wieder zu Essigsäure.



$$C^4HCl^3O^4 + 6K + 4HO = 2(KO,HO) + KO,C^4H^3O^3 + 3KCl.$$

Mit Ammoniak gekocht zerfällt sie in Chloroform und Kohlensäure. $C^4HCl^3O^4 = C^2HCl^3 + C^2O^4$.

Mit Kalilauge gekocht erleidet sie dieselbe Zersetzung, letztere schreitet nur weiter vor, wobei ameisensaures Kali und Chlorkalium entstehen.



$$C^4HCl^3O^4 = C^2HCl^3 + C^2O^4 \text{ und } C^2HCl^3 + 4KO = 3KCl + KO,C^2HO^3.$$

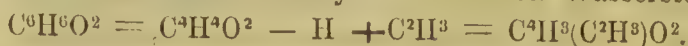
Aceton.

Syn.: Brenzessiggeist, Essiggeist, Mesitalkohol, methylirter Aldehyd, Acetonum seu Liquor pyroaceticus.

Formel $C^6H^6O^2 = C^4H^3(C^2H^3)O^2$. Aequivalent = 58.

Geschichtliches. Schon von Becher, Kunkel, Stahl, Léméry, Rouelle u. A. bei der trocknen Destillation essigsaurer Salze bemerkt. Von Chenevix, Kane, Liebig, Dumas, Fittig u. A. genauer untersucht.

Chancel erklärte es für Methylenaldehyd = $C^2H^2,C^4H^4O^2$; Gerhardt für Aldehyd, in welchem das Radical Methyl C^2H^3 ein Atom Wasserstoff substituire.



$$C^6H^6O^2 = C^4H^4O^2 - H + C^2H^3 = C^4H^3(C^2H^3)O^2.$$

Bildung. Aceton entsteht:

- bei Zersetzung der Essigsäure und essigsaurer Salze durch Hitze, z. B. $2(KO,C^4H^3O^3) = (2KO,C^2O^4) + C^6H^6O^2$;
- bei der trockenen Destillation der Citronensäure (Robiquet), der Weinsäure (Liebig);
- bei Oxydation der Citronensäure auf nassem Wege durch übermangansaures Kali (Péan de St. Gilles).

Darstellung. Man destillirt völlig getrockneten essigsauren Baryt bei allmälig gesteigerter Hitze und befreit das Destillat durch Rectification über Chlorcalcium vom Wasser (Liebig und Dumas).

100 Theile im Vacuum getrocknetes Salz lieferten 18,3 Procent Aceton, 72,2 Procent kohlensauren Baryt, 1,2 Procent Kohle, 6,6 Procent Wasser und 1,7 Procent Gase (Dumas).

Nächstdem eignet sich essigsaurer Kalk am besten zur Acetonbereitung, weil dieser, gleich dem Barytsalz, nicht so hoher Temperatur zu seiner Zersetzung bedarf, als essigsaures Kali und Natron, bei welcher viel Aceton zu Brenzöl zersetzt wird. Je gelinder die Hitze, um so mehr Aceton wird erhalten. Bleizucker und Grünspan, die man auch zur Acetongewinnung empfohlen hat, geben die Essigsäure viel leichter bei'm Erhitzen unzersetzt her und die Metalloxyde darin zerlegen einen Theil derselben durch Oxydation, wobei Blei und Kupfer metallisch abgeschieden werden.

Gottlieb lässt 4 Theile Bleizucker mit 1 Theil Aetzkalk erhitzen, um Aceton zu gewinnen.

Erklärung. Nach Friedel bilden sich bei der trockenen Destillation der essigsauren Salze neben Aceton $C^6H^6O^2$ noch zwei demselben homologe Verbindungen, das Methylaceton $C^8H^8O^2 = C^6H^5(C^2H^3)O^2$ und Aethylaceton $C^{10}H^{10}O^2 = C^6H^5(C^4H^5)O^2$, so wie Dumasin = $C^{12}H^{10}O^2$. Die braune Flüssigkeit, welche auf dem rohen Aceton schwimmt, durch Chlorcalcium entwässert, lässt sich durch fractionirte Destillation zerlegen in:

1) Aceton = $C^6H^6O^2$, unterhalb 60° C. siedend;
2) Methylaceton = $C^8H^8O^2$, zwischen 75—77° C. siedend;
3) Aethylaceton = $C^{10}H^{10}O^2$ zwischen 90—95° C. siedend und
4) Dumasin = $C^{12}H^{10}O^2$ zwischen 120—125° C. siedend.

Methylaceton zeigt 0,838, Aethylaceton 0,842 spec. Gew. bei 19° C.; beide sind dünnflüssig wie Aceton; beide geben mit saurem schwefligsauren Natron Krystalle, die des ersteren = $NaO,C^8H^7O,S^2O^4 + 3HO$, die des letzteren = $NaO,C^{10}H^9O,S^2O^4 + 3HO$.

Methylaceton mischt sich mit Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen, Aethylaceton und Dumasin nur mit Weingeist; Aethylaceton ist schwer löslich im Wasser, ölartig, gewürzhaft riechend. Dumasin ist unlöslich im Wasser. Seine Verbindung mit saurem schwefligsauren Natron = $NaO,C^{12}H^9O,S^2O^4 + 6HO$.

Eigenschaften des Acetons. Eine wasserhelle, sehr dünne Flüssigkeit von durchdringendem angenehmen Geruch, der ätherartig, jedoch eigenthümlich ist (zwischen Essigäther und Pfeffermünzöl), von kräftig erfrischendem, hinterher beissend brennenden und süsslichen Geschmack, neutraler Reaction. Noch bei −15° C. flüssig.

Spec. Gew. 0,7921 bei 18° C. (Liebig), 0,822 (Gmelin).

Siedet bei 55°,6 C. (Liebig), bei 56° C. und 0,76 M. Barometerstand (Dumas), bei 56°,25 C. (Gmelin).

Verdunstet an der Luft unter beträchtlicher Kälteerzeugung (Analogie mit Aether). Mischt sich mit Wasser in jedem Verhältnisse. Ebenso mit Alkohol, Aether, Naphten und ätherischen Oelen. Löst Campher, Harze, Fette, aber wenig Schwefel und Phosphor.

Mischt sich nicht mit concentrirter Kalilauge.

Die Lösung des Chlorcalciums in Alkohol oder Holzgeist löst viel Aceton. Aceton löst die meisten Salze, die im Weingeist löslich sind, nicht auf, so z. B. nicht das Chlorcalcium, welches darin nur zu einer weissen Masse aufschwillt.

Aceton besitzt also in diesen Beziehungen Aehnlichkeit mit Aether, von dem es sich wieder durch seine unbegrenzte Mischbarkeit mit Wasser entfernt und hierin dem Alkohol sich nähert. Aceton ist leichter zu entzünden, als Alkohol und verbrennt mit röthlich gelber, unten wenig blauer, leuchtender, nichtrussender Flamme. Die mit Acetondampf geschwängerte atmosphärische Luft lässt sich entzünden. Bei'm Aufbewahren in lufthaltigen Flaschen bleibt Aceton unverändert.

Acetondampf durch eine glühende Röhre geleitet liefert Dumasin:



$$C^6H^6O^2 + C^6H^6O^2 - 2HO = (C^6H^5O, C^6H^5O) = C^{12}H^{10}O^2.$$

Acetondampf mit stark erhitztem Kalihydrat in Berührung, liefert Sumpfgas C^2H^4 und Kohlensäure, bei schwächerer Hitze aber ameisensaures und essigsaures Kali (Gottlieb). Die letztere Reaction ist für die Erkenntniss der inneren Natur des Acetons bezeichnend.

Mit saurem schwefligsauren Kali oder Natron gibt das Aceton krystallisirende Verbindungen = $NaO, C^6H^6O^2, S^2O^4 + HO$ und $KO, C^6H^6O^2, S^2O^4$, aus denen durch kohlensaures Kali in der Wärme das Aceton ausgeschieden und abdestillirt werden kann (ähnlich den entsprechenden Aldehydverbindungen.)

Bei Einwirkung von Salpetersäure auf Aceton entsteht reichlich Oxalsäure.

Chlorgas verwandelt das Aceton in Bichloraceton = $C^6H^4Cl^2O^2$ (Kane's Mesitchlorid); ein farbloses, wasserhelles Oel, heftig ätzend und schmerzhafte Hautwunden verursachend, die Augen stark afficirend; unlöslich im Wasser, spec. Gew. 1,236 bei 21° C., siedet bei 121°,5 C. (Fittig).

Auch ein Trichloraceton = $C^6H^3Cl^3O^2$, Tetrachloraceton = $C^6H^2Cl^4O^2$, Pentachloraceton = $C^6HCl^5O^2$ und Hexachloraceton = $C^6Cl^6O^2$ sind dargestellt worden, die zwei ersteren durch Einwirkung von Chlor auf Holzgeist, das dritte aus Chinasäure und das vierte aus Citronensäure durch Chloreinwirkung. Auch Gallussäure, Catechusäure, Salicylsäure, Eiweiss und andere Stoffe geben bei Behandlung mit Chlor ähnliche Produkte (Städeler).

Paraceton = $C^6H^6O^2$; Krystalle, welche bei Einwirkung des Ammoniaks auf Aceton entstehen.

Aus Fittig's Untersuchungen erhellt, dass concentrirte Schwefelsäure und Alkalien auf Aceton wasserentziehend wirken und dass je nach dem Grade der Wasserentziehung, eine ganze Reihe verschiedener Produkte entsteht, namentlich Mesityloxyd $C^{12}H^{10}O^2$, Mesitylen $C^{18}H^{12}$, Phoron $C^{18}H^{14}O^2$, Xylit $C^{12}H^{12}O^4$ (Lignon), Xylitol $C^{24}H^{18}O^2$, Xylitnaphta $C^{24}H^{22}O^6$ u. s. w.

Das Phoron $C^{18}H^{14}O^2$ kann durch Behandlung mit PO^5 in Cumol = $C^{18}H^{12}$ und dieses durch Oxydation mit Salpetersäure in Benzoësäure = $C^{14}H^6O^4$ übergeführt werden; also aus dem Aceton, einem Gliede des gewöhnlichen Alkohols, erhält man Benzoësäure, ein Glied der aromatischen Alkohole (Fittig).

Bei Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch von Aceton und Alkohol erhielt J. Spencer schwarzen Theer.

Anwendung des Acetons. Nach Dupuis (Cannstadt, Jahresbericht f. 1844, S. 274) steht das Aceton als innerlich anwendbares flüchtig belebendes Mittel zwischen Essigäther und Kreosot.

Prüfung. Sie erhellt aus den angeführten Eigenschaften des Acetons; dieses muss ungefärbt, neutral und ohne brenzlichen Nebengeruch sein.

Aethylen.

Syn.: Oelbildendes Gas, Elaylgas, Aetheringas, reines Leuchtgas, Aethengas, Vinegas, Gas der holländischen Chemiker.

Formel = C^4H^4. Aequivalent = 28.

Geschichtliches. Die Holländer Deimann, Paets van Troostwyk, Bondt und Lauwerenburgk entdeckten das ölbildende Gas im Jahre 1795.

Bildung. Bei'm Erhitzen des Weingeists mit concentrirter Schwefelsäure oder verglaster Borsäure; bei'm Erhitzen des Aethers mit concentrirter Schwefelsäure; bei'm Durchleiten von Alkohol- oder Aetherdampf durch eine mit Stücken von Irdenzeug gefüllte glühende Röhre. Leitet man nach Berthelot den Alkoholdampf durch eine mit Bimsteinstücken gefüllte glühende Porzellanröhre, so liefert derselbe Aethylengas, Sumpfgas, Kohlenoxydgas, Wasserstoffgas, Aldehyd, Benzol, Phenol, Naphtalin u. a. Produkte.

Leuchtgas bildet sich bei der trocknen Destillation der Steinkohlen, der Harze, Fette, Oele, ameisensaurer, essigsaurer, buttersaurer Salze u. s. w.

Darstellung. Nach Deimann und Genossen erhitzt man 1 Theil Weingeist von 0,80 bis 0,83 spec. Gew. mit 3 bis 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure in einem mit Gasentbindungsrohr versehenen Kolben und fängt das Gas über Wasser auf. Um das starke Aufblähen und das Uebersteigen der Mischung zu verhindern, fügt man nach Wöhler so viel Quarzsand zur Mischung, dass eine dicke, kaum noch flüssige Masse entsteht und erhitzt. So erreicht man eine vollständige Zerlegung des Weingeists nach der Gleichung $C^4H^6O^2 = 2HO + C^4H^4$ und 50 Gramme 80procent. Weingeist liefern über 22 Liter ölbildendes Gas. Von einem Gehalt an Weingeist- und Aetherdampf reinigt man dasselbe durch öfteres Schütteln mit kaltem Wasser, von schwefliger Säure und Kohlensäure durch Schütteln mit Kalkmilch.

Kohlenoxydgas und Sumpfgas sind schwierig zu beseitigen. Nach Faraday sättigt man Aether oder Weingeist mit dem rohen Elaylgas und fügt nun das 9fache Volumen Wasser hinzu; hierbei entwickelt sich reines ölbildendes Gas, etwa die Hälfte des gelösten.

Das Steinkohlengas, wie es zur Gasbeleuchtung dient, ist kein reines Aethylengas, sondern enthält nur 10—12 Volumprocente desselben, ausserdem Wasserstoffgas, Grubengas, Kohlenoxydgas, Stickgas, Benzoldampf, Acetylengas C^4H^2, Schwefelkohlenstoffdampf, Naphthalindampf u. s. w. Den 4 letztgenannten Stoffen verdankt es seinen specifischen Geruch (Berthelot). Sein specifisches Gewicht ist weit geringer, als das des reinen ölbildenden Gases. Ueber „Gasbeleuchtung und die Darstellung des Leuchtgases" lese man C. F. A. Jahn's Werk (Leipzig, Engelmann 1862).

Das Oelgas enthält neben Aethylengas auch noch Butylengas, Benzol und andere durch starke Abkühlung tropfbarflüssig oder krystallinisch werdende brennbare Kohlenwasserstoffe.

Das durch trockene Destillation des Cautschucs erhaltene Gas ist reines Aethylengas.

Eigenschaften. Das Aethylen ist bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Luftdruck ein farbloses Gas von schwach ätherischem, unangenehmen Geruch, sehr brennbar und wirkt eingeathmet tödtlich. Auf -100^{0} C. abgekühlt und obendrein comprimirt, lässt es sich zu einer wasserhellen Flüssigkeit verdichten, aber nicht zum Erstarren bringen. Spec. Gewicht 0,909 (Deimann und Genossen), 0,9784 (Saussure); also etwas leichter als atmosphärische Luft.

Wasser absorbirt davon bei 0^{0} C. 0,2563 Volumen, bei 10^{0} C. 0,1873 und bei 20^{0} C. 0,1488 Volumen. Absoluter Alkohol bei 0^{0} C. 3,595 Volumen, bei 20^{0} C. nur 2,7131 Volumen. Durch Kochen lässt es sich aus diesen Lösungen wieder abscheiden.

1 Volumen Aethylengas fordert zu seiner völligen Verbrennung 3 Vol. Sauerstoffgas, erzeugt 2 Volumen Kohlensäuregas und nach Absorption des letzteren durch Kali beträgt die Endverminderung 4mal das Volumen des ursprünglichen Gases: $C^4H^4 + 12O = 2C^2O^4 + 4HO$.

Das Methyläthergas $= C^2H^3O,C^2H^3O$ liefert bei'm Verbrennen dieselben Resultate wie das Aethylengas, unterscheidet sich aber von demselben durch seine leichte Löslichkeit im Wasser und in concentrirter Schwefelsäure.

Aethylwasserstoffgas $= C^4H^6$ bedarf $3^1/_2$ Volumen Sauerstoffgas zur völligen Verbrennung und liefert 2 Volumen Kohlensäure.

Aethylgas $= (C^4H^5,C^4H^5)$ bedarf $6^1/_2$ Volumen Sauerstoffgas zur Verbrennung und liefert sein 4faches Volum Kohlensäuregas.

Propylengas $= C^6H^6$ endlich bedarf $4^1/_2$ Volumen Sauerstoffgas zur Verbrennung und liefert 3 Volumen Kohlensäuregas (Berthelot).

Oelbildendes Gas löst sich in Kupferchlorür-Chlorwasserstoffsäure auf.

Chlorgas verbindet sich sehr schnell mit ölbildendem Gas und erzeugt damit das Oel der holländischen Chemiker $= C^4H^4Cl^2$.

Brom absorbirt das Aethylengas schnell unter Bildung von flüssigem Bromäthylen $= C^4H^4Br^2$. Jod vereinigt sich mit Elaylgas zu der festen Verbindung Jodäthylen $= C^4H^4J^2$, besonders unter Mithülfe des Sonnenlichts oder der Wärme. Mit Kalilauge gekocht gibt das Jodäthylen wieder Aethylengas.

Rauchende Schwefelsäure absorbirt das Gas rasch unter Bildung von Isäthionsäure, die unfähig ist, Aether und Alkohol zu liefern.

Die concentrirte, nichtrauchende Schwefelsäure HO,SO^3, mit dem ölbildenden Gase 15—20 mal geschüttelt, absorbirt davon nur geringe Mengen. Nach 2000—3000 Schüttelschlägen aber, unter Zusatz von Quecksilber, um die Berührungspunkte zu vermehren, wird das ölbildende Gas von dem HO,SO^3 vollständig verschluckt und in Aetherschwefelsäure verwandelt. (Hierdurch unterscheidet sich das Aethylengas von dem ähnlichen Propylengas C^6H^6 und Butylengas C^8H^8, die ebenfalls durch Brom leicht absorbirt werden, aber auch schon nach sehr kurzem Schütteln mit HO,SO^3 von dieser sich absorbiren lassen.)

Durch Rothglühhitze wird das ölbildende Gas in Sumpfgas und Theer, durch Weissglühhitze in Kohle und Wasserstoffgas zerlegt.

Aethylenoxydhydrat = Glykol = $C^4H^4O^2,2HO = C^4H^6O^4$. Aequivalent = 62.

Zweisäuriger Alkohole, entdeckt 1856 von Wurtz.

Entsteht bei Einwirkung von essigsaurem Silberoxyd auf Bromäthylen oder Jodäthylen und Zersetzung des erzeugten 2fach essigsauren Glykoläthers durch Barythydrat (Wurtz):



$$C^4H^4J^2 + 2(AgO,C^4H^3O^3) = (C^4H^4O^2,2C^4H^3O^3) + 2AgJ.$$

Sodann



$$2(BaO,HO) + (C^4H^4O^2,2C^4H^3O^3) = 2(BaO,C^4H^3O^3) + (C^4H^4O^2,2HO).$$

Bei Einwirkung alkoholischer Lösung des essigsauren Kalis auf Bromäthylen, entsteht einfach essigsaurer Glykoläther nebst Bromkalium, Essigsäure und Essigäther; den essigsauren Glykoläther zerlegt man durch Barythydrat.

Eigenschaften des Glykols. Eine farblose, geruchlose, ein wenig klebrige Flüssigkeit von süssem Geschmack, 1,125 spec. Gew. bei 0° C. und 197 bis 197°,5 C. Siedepunkt. Unverändert destillirbar. Die kleinste Beimengung von Wasser erniedrigt den Siedepunkt des Glykols bedeutend. Lässt sich durch starke Kälte nicht zum Erstarren bringen.

Der Glykol mischt sich mit Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen, aber nicht mit Aether; der letztere löst nur sehr kleine Mengen von Glykol. (Aehnlich verhält sich Glycerin).

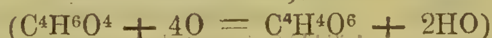
Glykol löst Kalihydrat, etwas Kalkhydrat, etwas kohlensaures Kali, Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlorzink, reichliche Mengen Quecksilberchlorid. Schwefelsaures Kali ist darin beinahe unlöslich.

Wasserfreie Phosphorsäure schwärzt den Glykol.

Mit concentrirter Schwefelsäure mischt er sich ohne Schwärzung, aber unter Wärmeentwickelung.

Natrium entwickelt aus Glykol Wasserstoffgas und bildet nach einander die Verbindungen $C^4H^5NaO^4 = NaO,HO,C^4H^4O^2$ und $C^4H^4Na^2O^4 = 2NaO,C^4H^4O^2$ (Glykol monosodé und Glykol disodé, einfach und zweifach Natron-Glykoläther), weisse zerfliessliche Massen, die mit Wasser in Berührung Glykol und Natronhydrat geben.

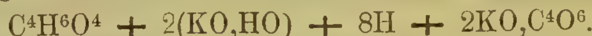
Bei kräftiger Einwirkung von Platinschwarz auf Glykol entstehen, unter Entwickelung eines Caramelgeruchs, Kohlensäure und Wasser. Bei langsamer Einwirkung desselben auf den mit Wasser verdünnten Glykol entsteht Glykolsäure = $C^4H^4O^6$ (eine der Milchsäure analoge Säure, aber ein Kalksalz liefernd, unlöslich in Alkohol).



$$(C^4H^6O^4 + 4O = C^4H^4O^6 + 2HO)$$

Salpetersäure oxydirt den Glykol zu Oxalsäure; bei gelinder Einwirkung liefert sie auch Glykolsäure, bei heftiger Einwirkung viel Kohlensäure. $C^4H^6O^4 + 8O = C^4H^2O^8 + 4HO$.

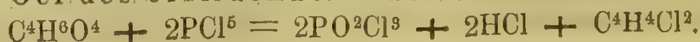
Frisch geschmolzenes gepulvertes Kalihydrat, mit Glykol auf 250° C. erhitzt, entwickelt grosse Mengen Wasserstoffgas und bildet oxalsaures Kali.



$$C^4H^6O^4 + 2(KO,HO) + 8H + 2KO,C^4O^6.$$

Wenn man mit Salzsäure gesättigten Glykol in verschlossenen Gefässen erhitzt, so entsteht unter Abscheidung von Wasser einfach salzsaurer Glykoläther = $C^4H^4O^2,HCl$ als eine farblose neutrale Flüssigkeit, löslich in Wasser und bei 128° C. siedend.

Lässt man aber Phosphorchlorid = PCl^5 auf Glykol einwirken, so erhält man Phosphoroxychlorid, Salzsäure und Aethylenbichlorid = $C^4H^4Cl^2$, d. i. Oel des ölbildenden Gases.



$$C^4H^6O^4 + 2PCl^5 = 2PO^2Cl^3 + 2HCl + C^4H^4Cl^2.$$

Bei Einwirkung von *Chlorzink* auf Glykol entsteht neben anderen Körpern auch *gemeiner Aldehyd* = $C^4H^4O^2$.

Aethylenoxyd oder *Glykoläther* = $C^4H^4O^2$. Aeq. = 44. Isomer mit Aldehyd. Entwickelt sich gasförmig, wenn *einfach salzsaurer Glykoläther* mit Kalilauge erhitzt wird.



$$C^4H^4O^2HCl + KO = C^4H^4O^2 + KCl + HO.$$

Eigenschaften. Das *Aethylenoxyd* oder *Oxyd des ölbildenden Gases* ist ein wie das Leuchtgas entflammbares und wie dieses mit hellleuchtender Flamme verbrennendes Gas. Es entspricht in seiner Zusammensetzung dem Oel des ölbildenden Gases $C^4H^4Cl^2$. Seine Dampfdichte = 1,422. Unterhalb + 13°,5 C. ist es tropfbarflüssig; die genannte Zahl bezeichnet seinen Siedepunkt (während Aldehyd bei 21° C. siedet). Es löst sich im Wasser nach allen Verhältnissen. Mit zweifach schwefligsaurem Natron gibt es zerfliessliche Krystalle, mit ammoniakhaltigem Aether liefert es hingegen nichts Krystallinisches (weiterer Unterschied vom Aldehyd). Es reducirt aus salpetersaurem Silberoxyd metallisches Silber (wie Aldehyd).

Mit Phosphorchlorid PCl^5 zusammengebracht, gibt es unter heftiger Einwirkung Phosphoroxychlorid und *Aethylenchlorid* $C^4H^4Cl^2$, identisch mit dem Oel des ölbildenden Gases.

Das *Aethylenoxyd vereinigt sich direct mit Säuren und neutralisirt dieselben vollständig*, so mit concentrirter Salzsäure zu $C^4H^4O^2,HCl$, mit wasserfreier und wasserhaltiger Essigsäure etc.

Es können sich 1, 2, 3 und mehr Aequivalente Aethylenoxyd mit 1 Molecul Essigsäureanhydrid ($C^4H^3O^3,C^4H^3O^3$) vereinigen und im ersten Falle neutrales Salz $C^4H^4O^2$, ($C^4H^3O^3,C^4H^3O^3$) in den 3 übrigen Fällen *2fach, 3fach und 4fach basische Salze* liefern, aus denen durch Behandlung mit Baryt *complicirtere Glykole*, sogenannte *Polyäthylenglykole*, erhalten werden. Wurtz stellte dar: *Diäthylenglykol* $2(C^4H^4O^2),2HO$, *Triäthylenglykol* = $3(C^4H^4O^2),2HO$ und *Teträthylenglykol* = $4(C^4H^4O^2),2HO$. Der letztere ist eine farblose dicke neutrale Flüssigkeit, erst oberhalb 300° C. siedend, im Wasser löslich. Nach *Lourenço* erhält man diese Polyäthylenglykole auch bei Einwirkung des *Aethylenbromids* auf Glykol in der Wärme.

Der *Diäthylenglykol* = $C^8H^8O^4,2HO$ siedet bei 245° C.,
der *Triäthylenglykol* = $C^{12}H^{12}O^6,2HO$ bei 285–295° C.,
der *Teträthylenglykol* = $C^{16}H^{16}O^8,2HO$ siedet *in luftverdünntem Raume* schon bei 230° C.;
ein *Pentäthylenglycol* = $5(C^4H^4O^2),2HO = C^{20}H^{20}O^{10},2HO$ bei 281° C.,
ein *Hexäthylenglykol* = $6(C^4H^4O^2),2HO = C^{24}H^{24}O^{12},2HO$ bei 325° C.

Die beiden letzteren sind Flüssigkeiten von der Zähigkeit des Glycerins, löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Durch *Oxydation* dieser *Polyäthylenglykole* entstehen eigenthümliche Säuren, so aus dem *Diäthylenglykol* $C^8H^8O^4,2HO$ eine *Diglykolsäure* = $2HO,C^8H^4O^8$, deren krystallisirendes Kalksalz = $2CaO,C^8H^4O^8 + 12HO$. Diese Säure ist mit der Apfelsäure isomer und zerlegt sich bei'm Schmelzen mit Kalihydrat wie diese in Essigsäure und Oxalsäure.

Die *basischen* Eigenschaften des Aethylenoxyds geben sich noch dadurch kund, dass dasselbe aus wässriger Lösung der salzsauren Talkerde Magnesiahydrat abscheidet, während sich salzsaures Aethylenoxyd bildet.

Aetzkali scheidet aus dem letzteren unmittelbar das Aethylenoxyd gasförmig ab. Aus Eisenchloridlösung wird durch das Aethylenoxyd Eisenoxydhydrat gefällt, aus Alaun Thonerdehydrat, aus Kupfervitriol Kupferoxydhydrat. Mit einem Worte, das Aethylenoxyd ist eine ächte organische *Basis*, aber ohne Stickstoffgehalt (*Wurtz*).

Aethylenchlorid.

Syn.: Elaylchlorid, Chloräthylen, Chlorelayl, Chlorätherin, Oel des ölbildenden Gases, Oel der holländischen Chemiker, Elaylchlorür etc.

Formel = $C^4H^4Cl^2$. Aequivalent = 99.

Seine Bildung aus Glykol und Aethylenoxyd wurde S. 188 und 189 schon angegeben.

Darstellung. Man leitet grössere Mengen von ölbildendem Gas und Chlorgas ungefähr zu gleichen Maassen in eine Glaskugel, im Verhältniss, als ihre Verdichtung zu Oel erfolgt, entzieht diesem durch Waschen mit wenig Wasser das freie Chlor und die gebildete Salzsäure und destillirt es zur Entfernung des Wassers über Chlorcalcium (Robiquet und Colin).

Liebig reinigt das Oel durch aufeinander folgende Waschungen mit Wasser, Kalilauge und concentrirter Schwefelsäure, sowie durch wiederholte Rectificationen.

Nach Limpricht leitet man Steinkohlengas oder besser das aus Weingeist durch concentrirte Schwefelsäure entwickelte reine Aethylengas durch den Tubulus einer Retorte in ein in letzterer befindliche Chlormischung aus 2 Theilen Braunstein, 3 Theilen Kochsalz, 4 Theilen Wasser und 5 Theilen concentrirter Schwefelsäure. Das Zuleitungsrohr für das ölbildende Gas taucht etwa $^1/_2$ Zoll in die Chlormischung ein. Während des Durchstreichens des Aethylengases wird die Chlormischung nur gelinde erwärmt und später das entstandene Elaylchlorür daraus abdestillirt.

Eigenschaften. Das Aethylenchlorid erscheint als ein farbloses, wasserhelles dünnflüssiges Oel, neutral gegen blaues Lacmuspapier, von durchdringend angenehmen gewürzhaften Geruch und angenehmen etwas süssen Geschmack, (auch $C^4H^4Br^2$ und $C^4H^4J^2$ schmecken süss, ebenso der Glykol $C^4H^4O^2,2HO$).

Spec. Gew. = 1,256 bei 12° C. (Regnault).

Siedepunkt = 82°,5 C. bei 0,756 M. B. (Regnault).

Bei'm Kochen unter Wasser siedet es schon bei 75°,7 C., für sich erhitzt bei 82°,4 C. (Liebig).

Nach Dumas siedet es erst bei 86° C. bei 0, 76 M. Barometerstand.

Es löst sich sehr wenig im Wasser, leichter in salzsäurehaltigem Wasser, leicht im Weingeist. Es lässt sich durch einen flammenden Körper entzünden und verbrennt mit stark russender grün gesäumter Flamme unter Verbreitung salzsaurer Dämpfe.

Ueberschüssiges Chlorgas führt es bei Mitwirkung von Licht und Wärme allmälig unter Bildung von Salzsäure in die Substitutionsprodukte $C^4H^3ClCl^2$ (Monochloräthylenchlorid), $C^4H^2Cl^2Cl^2$ (Dichloräthylenchlorid), zuletzt in Anderthalbchlorkohlenstoff (Tetrachloräthylenchlorid = $C^4Cl^4Cl^2 = C^4Cl^6$) über. Mit Kalilauge zersetzt sich das Aethylenchlorid selbst in der Hitze nur sehr langsam; aber mit weingeistiger Kalilösung behandelt, zerlegt es sich in auskrystallisirendes Chlorkalium und in Monochloräthylen C^4H^3Cl, welches schon durch die Wärme der Hand ins Kochen kommt.

Durch eine mit Kalk gefüllte glühende Röhre geleitet, zerfällt der Dampf des Elaylchlorürs und bildet Chlorcalcium, Kohle, Naphtalin u. a. Produkte.

Aethylenjodid.

Syn.: Jodäthylen, Elayljodür, Faraday's Jodkohlenwasserstoff.

Formel = $C^4H^4J^2$. Aequivalent = 282.

Wird Jod in einer mit ölbildendem Gas gefüllten Flasche dem Sonnenlichte ausgesetzt, oder im Schatten auf 50—60° C. erwärmt, so absorbirt

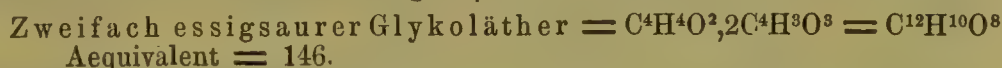
das Jod das Gas allmählig und verwandelt sich in krystallisirbares Aethylenjodid, welches durch Waschen mit kalter, sehr verdünnter Kalilauge von anhängendem Jod befreit wird.

Eigenschaften. Farblose, etwas biegsame, zerreibliche Nadeln, Säulen oder Tafeln von gewürzhaftem Geruch und süsslichem Geschmack. Ihr Dunst macht Kopfweh und reizt zu Thränen. Spec. Gew. 2,07. Schmilzt bei 73° C. (Regnault). Sublimirt schon unterhalb 80° C. unzersetzt, zerfällt aber bei raschem Erhitzen in Jod und ölbildendes Gas; letzteres entwickelt sich auch bei'm Erwärmen des Jodäthylens mit wässriger oder weingeistiger Kalilösung. Das Jodäthylen ist unlöslich im Wasser, löslich im Weingeist. Liefert mit Cyanquecksilber eine krystallisirbare Verbindung.

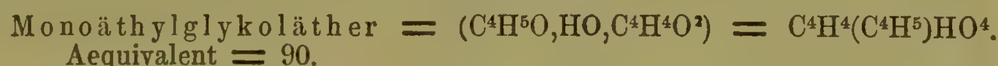
Aethylencyanid $= C^4H^4(C^2N)^2 = C^8H^4N^2$, Aequivalent $= 80$, entsteht nach M. Simpson (Kopp-Will's Jahresb. für 1860) bei Einwirkung von Cyankalium auf weingeistige Lösung des Bromäthylens. Das Cyanäthylen, welches bis jetzt noch nicht ganz rein erhalten werden konnte, erschien als bräunliche, halbfeste, Krystalle enthaltende Masse, leicht löslich im Wasser, nicht unzersetzt destillirbar. Bei'm Erhitzen des Cyanäthylens mit alkoholischer Kalilösung entwickelte sich Ammoniak und es bildete sich Bernsteinsäure $C^8H^6O^8$.


$C^4H^4C^4N^2 + 2(KO,HO) + 4HO = 2KO,C^8H^4O^6 + 2H^3N$ (M. Simpson).

Einfach salzsaurer Glykoläther $= C^4H^4O^2,HCl$. Aeq. $= 80{,}5$. Bildet eine farblose neutrale Flüssigkeit, die bei 128° C. siedet.


Zweifach essigsaurer Glykoläther $= C^4H^4O^2,2C^4H^3O^3 = C^{12}H^{10}O^8$ Aequivalent $= 146$.
Entsteht bei Einwirkung des Aethylenjodids oder Aethylenbromids auf essigsaures Silberoxyd unter Mithülfe von Eisessig (Wurtz).

Eigenschaften. Neutrale Flüssigkeit, die bei'm Erwärmen schwach nach Essigsäure riecht, unverändert destillirt werden kann, von 1,128 spec. Gew. bei 0° C., bei 186 bis 187° C. siedend. Löslich in dem 7fachen Volumen Wasser bei 22° C., nach allen Verhältnissen in Alkohol und Aether. Chlorcalcium scheidet die Verbindung aus der wässrigen Lösung ab. Mit Aetzkalilauge oder Barytwasser behandelt, liefert sie essigsaures Alkali und freien Glykol.


Monoäthylglykoläther $= (C^4H^5O,HO,C^4H^4O^2) = C^4H^4(C^4H^5)HO^4$. Aequivalent $= 90$.
Aetherische Flüssigkeit, bei 135° C. siedend, von angenehmem Geruch.

Diäthylglykoläther $= 2C^4H^5O,C^4H^4O^2$, Aequivalent $= 118$, dem vorigen ähnliche Flüssigkeit, von 0,7993 spec. Gew. bei 0° C., von 123°,5 C. Siedepunkt. Isomer mit Acetal, das aber schon bei 104° C. siedet. Ein Gemenge von Mono- und Diäthylglykoläther entsteht bei'm Erhitzen von Jodäthyl mit Natriumglykol $C^4H^5NaO^4$. Lässt man Kalium auf dieses Gemenge einwirken und destillirt das Produkt mit Jodäthyl, so erhält man den Diäthylglykoläther:


$$C^4H^4(C^4H^5)KO^4 + C^4H^5J = KJ + C^4H^4(C^4H^5)^2O^4.$$

Glykolsäure.

Formel. $C^4H^4O^6 = HO,C^4H^3O^5 = C^4H^2O^2,O^2,2HO$. Aeq. $= 76$.

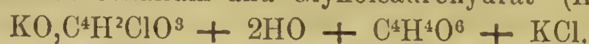
Entdecker. Strecker und Socoloff, 1851.

Bildung. Glykolsäure entsteht:

1) Bei Einwirkung der Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. bei gewöhnlicher Temperatur auf Glykol (Wurtz).

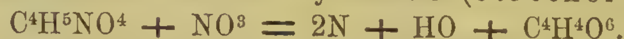
2) Wenn concentrirte Salpetersäure auf Weingeist wirkt, so entstehen neben den flüchtigen Produkten, wie sie bei der Darstellung des salpetrigsauren Aethyloxyds auftreten (vergl. S. 118), auch noch Glykolsäure, Glyoxal, Glyoxylsäure und Oxalsäure; wahrscheinlich gehen alle diese Körper aus anfangs gebildetem Glycol hervor (Debus).

3) Monochloressigsaures Kali = $KO,C^4H^2ClO^3$ bildet bei längerem Kochen mit Wasser Chlorkalium und Glykolsäurehydrat (Kekulé).


$$KO,C^4H^2ClO^3 + 2HO + C^4H^4O^6 + KCl.$$

4) Als Nebenprodukt bei der Bereitung des Knallquecksilbers entsteht sogenannte Homolactinsäure (Cloëz), welche mit Glykolsäure identisch ist.

5) Bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Glykokoll $C^4H^5NO^4$ entweicht Stickgas und es hinterbleibt Glykolsäure (Strecker und Socoloff).


$$C^4H^5NO^4 + NO^3 = 2N + HO + C^4H^4O^6.$$

6) Hippursäure (= Amidobenzoglykolsäure oder Glykokollbenzoësäure) liefert bei Behandlung mit Salpetersäure und Stickoxydgas Benzoglykolsäure $C^{18}H^8O^8$, welche bei'm Kochen mit Wasser unter Wasseraufnahme in Benzoësäure = $C^{14}H^6O^4$ und Glykolsäure = $C^4H^4O^6$ zerfällt (Strecker und Socoloff).

7) Weinsäure, mit einem Gemisch von stärkster Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure behandelt, liefert Nitroweinsäure, deren wässrige Lösung bei freier Verdunstung Tartronsäure $C^6H^4O^{10}$ hinterlässt; die Krystalle der Tartronsäure, auf 180° C. erhitzt, zerfallen in Wasser, Kohlensäure und Glykolid = $C^4H^2O^4$ (= Glykolsäureanhydrid), welches bei längerem Kochen mit Wasser Glykolsäure liefert.

Darstellung. Man kocht das monochloressigsaure Kali einige Stunden mit Wasser, dampft die Lösung ein und zieht den Rückstand mit Aetherweingeist aus. Bei'm Abdampfen der Lösung bleibt das Glykolsäurehydrat als Syrup zurück, der sich im Aether vollkommen löst.

Eigenschaften. Gewöhnlich erscheint die Glykolsäure als farbloser Syrup; aus dem krystallisirbaren, unter Reduction leicht zersetzbaren Silbersalze $AgO,C^4H^3O^5 + HO$ abgeschieden, bildet sie zerfliessliche blättrige Krystalle. Sie mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss, schmeckt stark sauer und gibt fast mit keinem Metallsalze einen Niederschlag, da die meisten ihrer Salze leicht löslich sind. Sie verhält sich darin der Milchsäure höchst ähnlich, unterscheidet sich von dieser aber dadurch, dass sie, mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, auf Zusatz von Ammoniak einen weissen flockigen Niederschlag gibt.

Glykolsaurer Kalk = $CaO,C^4H^3O^5$, Aequivalent = 95,

bildet nadelförmige Krystalle, löslich im Wasser, unlöslich im Weingeist. Glykolsaures Zinkoxyd = $ZnO,C^4H^3O^5 + 2HO$ krystallisirt in Prismen, welche über 30 Th. Wasser bei 20° C. zur Lösung brauchen. Die Glykolsäure kann als eine aus Formaldehyd und Ameisensäure gepaarte Säure ($C^2H^2O^2 + C^2H^2O^4$) angesehen werden, wie Milchsäure $C^6H^6O^6$ als Aldehyd-Ameisensäure $C^4H^4O^2,C^2H^2O^4$ und die Mandelsäure $C^{16}H^8O^6$ als Bittermandelöl-Ameisensäure $C^{14}H^6O^2,C^2H^2O^4$.

Die Glykolsäure $C^4H^4O^6$ wird nicht durch verdünnte, aber durch concentrirte Salpetersäure in Oxalsäure $C^4H^2O^8$ umgewandelt.


$$C^4H^4O^6 + 4O = C^4H^2O^8 + 2HO.$$

Glyoxal = $C^4H^2O^4$ (Aldehyd der Glyoxylsäure und Oxalsäure), entdeckt von Debus 1857.

Entsteht bei Einwirkung der Salpetersäure auf Alkohol. Zur Abscheidung aus der bei dieser Reaction entstandenen, bei'm Abdampfen hinterbleibenden

syrupdicken Flüssigkeit (worin Glyoxal, Oxalsäure, Glykolsäure und Glyoxylsäure vorhanden sind), wird dieselbe mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und mit gleichviel Alkohol vermischt, wodurch glykolsaurer und glyoxylsaurer Kalk gefällt werden, während Glyoxal im Weingeist gelöst bleibt und bei'm Abdampfen der Lösung hinterbleibt.

Eigenschaften. Das Glyoxal $C^4H^2O^4$ bildet eine amorphe, durchsichtige, schwach gelbliche Masse, die an der Luft zerfliesst und sich im Wasser, Weingeist und Aether leicht löst. Bleizucker trübt die Lösung nur schwach; auf Zusatz von Ammoniak entsteht in der Mischung ein starker weisser Niederschlag. Mit ammoniakalischem salpetersauren Silberoxyd gibt das Glyoxal einen Spiegel von reducirtem Silber. Bei'm Einleiten von Ammoniakgas in eine ätherische Lösung des Glyoxals scheidet sich Glyoxal-ammoniak als weisser Niederschlag ab. Aetzende Alkalien verwandeln das Glyoxal schon in der Kälte, rascher bei'm Erwärmen in glykolsaures Salz:



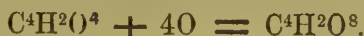
$$C^4H^2O^4 + CaO,HO = CaO,C^4H^3O^5.$$

Glyoxal, mit wenig und dabei sehr verdünnter Salpetersäure bei 100° C. abgedampft, liefert einen aus Glyoxylsäure $C^4H^2O^6$ bestehenden Rückstand:



$$C^4H^2O^4 + 2O = C^4H^2O^6.$$

Ist die Salpetersäure im Ueberschuss vorhanden, so geht das Glyoxal auch in verdünnten Lösungen bei'm Abdampfen in Oxalsäure $C^4H^2O^8$ über:



$$C^4H^2O^4 + 4O = C^4H^2O^8.$$

Saures schwefligsaures Glyoxal-Natron $= C^4H^2O^4,2(NaO,HO,S^2O^4) + 2HO$

bildet weisse, harte Krystalle, die, mit kohlensaurem Natron vermischt, sich bräunen und einen dunkel gefärbten Niederschlag geben.

Durch Einwirkung des Ammoniaks auf Glyoxal entstehen zwei Basen, nämlich Glykosin $= C^{12}H^6N^4 = (C^4H^2)^3N^4$, sublimirbar, in Nadeln krystallisirbar, unlöslich im Wasser, gibt das Platinsalz $C^{12}H^6N^4,2(HCl.PtCl^2)$ und Glyoxalin $= C^6H^4N^2$, zerfliessliche Krystalle von Fischgeruch, flüchtig, von alkalischer Reaction, gibt das Platinsalz $C^6H^4N^2,HCl,PtCl^2$.

Glyoxylsäure $= C^4H^2O^6$. Aequivalent = 74.

Darstellung. In einen hohen Glascylinder giesst man 220 Gramme 80proc. Weingeist, lässt durch ein Trichterrohr unterhalb desselben 100 Gramme Wasser und unter dieses 200 Gramme rothe rauchende Salpetersäure fliessen, mit der Vorsicht, dass die Flüssigkeiten während des Eingiessens sich nicht mischen, sondern erst bei ruhigem Stehen an einem 20 bis 22° C. warmen Orte nach und nach durch Diffusion auf einander einwirken. Nach einigen Tagen tritt bei allmäliger Einwirkung Gasentwickelung ein und nach etwa 8 Tagen hat eine völlige Mischung stattgefunden. Man dunstet das Gemisch in Portionen von 20 bis 30 Grammen im Wasserbade ein, löst den aus Glyoxal, Glykolsäure, Glyoxylsäure und Oxalsäure bestehenden Syrup in wenig Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Kalk und fällt mit gleichem Volumen Alkohol. Der Niederschlag wird von der weingeistigen Flüssigkeit (welche das Glyoxal gelöst enthält) abfiltrirt, ausgepresst, mit Wasser ausgekocht und die Lösung des glykolsauren und glyoxylsauren Kalks von dem ungelöst gebliebenen oxalsauren Kalk und kohlensauren Kalk abfiltrirt. Bei'm Verdunsten der Lösung krystallisirt zuerst glyoxylsaurer Kalk, dann ein Doppelsalz aus diesem mit glykolsaurem Kalk und in der Mutterlauge bleibt glykolsaurer Kalk. Durch Umkrystallisiren reinigt man den glyoxylsauren Kalk, scheidet durch eine äquivalente Menge von Oxalsäure den Kalk, filtrirt und verdunstet das Fil-

trat im Vacuum. Aus der Mutterlauge gewinnt man den glykolsauren Kalk durch Kochen derselben mit Kalkhydrat, Filtriren, Einleiten von Kohlensäure und Eindunsten des Filtrats (Debus).

Eigenschaften der Glyoxylsäure. Ein zäher, schwach gelblicher Syrup, leicht löslich im Wasser; die Säure ist mit den Wasserdämpfen flüchtig. Für sich erhitzt entwickelt sie saure Dämpfe und hinterlässt nur wenig Kohle.

Glyoxylsaurer Kalk $= CaO,C^4HO^5 + 2HO$, Aequivalent $= 111$,

bildet harte Prismen, löslich in 177 Theilen Wasser von 8° C.

Die Glyoxylsäure zersetzt sich bei'm Kochen mit Alkalien in Oxalsäure und Glykolsäure ($2C^4H^2O^6 + 2HO = C^4H^2O^8 + C^4H^4O^6$).

Die Oxalsäure $= C^4H^2O^8 = 2HO,C^4O^6$, Aequivalent $= 90$,

wurde bei den Kohlenoxydverbindungen S. 65 schon abgehandelt.

Man kann sie sich entstanden denken aus Alkohol $C^4H^6O^2$ durch Entfernung von 4 Aequivalenten Wasserstoff und Aufnahme von 6 Aequivalenten Sauerstoff, oder auch aus Glykol $C^4H^6O^4$ durch Entfernung von 4 Aequivalenten Wasserstoff und Zutreten von 4 Aequivalenten Sauerstoff.

Wie aus dem 1atomigen Alkohol $C^4H^6O^2$ in Folge einer Auswechselung von 2 Aequivalenten Wasserstoff durch 2 Aequivalente Sauerstoff Essigsäure $C^4H^4O^4$ entsteht, so entsteht aus dem 2atomigen Glykol $C^4H^6O^4$ in Folge einer Auswechselung von 4 Aequivalenten Wasserstoff durch 4 Aequivalente Sauerstoff Oxalsäure $C^4H^2O^8$. (Alkohol $= C^4H^5O,HO$ und Essigsäure $= C^4H^3O^2,O,HO$; Glykol $= C^4H^4O^2,2HO$ und Oxalsäure $= C^4O^4,O^2,2HO$.)

Acetylen.

Formel $= C^4H^2$. Aequivalent $= 26$.

Entdeckt von Berthelot 1860.

Vorkommen. Neben ölbildendem Gase und anderen Gasen im rohen Leuchtgase.

Entsteht bei'm Hindurchleiten von ölbildendem Gas oder Alkoholdampf, Aether-, Aldehyd- oder Holzgeistdampf durch eine rothglühende Röhre, neben anderen Produkten. Der Aetherdampf liefert dabei die grösste Menge Acetylengas. Auch bei'm Ueberleiten von Chloroformdämpfen über rothglühendes Kupfer bildet es sich.

Abscheidung. Das wie angegeben erzeugte Acetylengas ist immer mit vielen anderen Gasen verunreinigt. Man schüttelt das Gasgemenge mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung und erhält dadurch den unlöslichen detonirenden festen rothen Körper von Quet und Böttger; durch Auflösen dieses rothen Körpers in Salzsäure macht man das Acetylen daraus frei und erhält es in Gasform.

Vor Kurzem (1862) hat Berthelot Acetylengas unter dem Einflusse des electrischen Flammenbogens dargestellt, den man zwischen Spitzen gereinigter Kohle (durch Glühen im Chlorgas vorher von Wasserstoff befreiter Kohle) in einem Strome reinen Wasserstoffgases hervorbringt. Hierbei vereinigen sich merkwürdiger Weise Kohlenstoff und Wasserstoffgas unmittelbar mit einander zu dem Kohlenwasserstoff Acetylen.

Eigenschaften. Das Acetylen ist ein farbloses Gas von unangenehmem eigenthümlichen Geruch, ziemlich löslich im Wasser, mit starkleuchtender russender Flamme verbrennend. Mit Chlorgas gemischt, detonirt es alsbald, selbst im zerstreuten Lichte, unter Abscheidung von Kohle. Spec.

Gew. = 0,92. Liess sich noch nicht zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichten. Bei'm Verbrennen bildet 1 Volumen Acetylengas unter Verbrauch von $2^1/_2$ Volumen Sauerstoffgas 2 Volumen Kohlensäuregas.

Unter allen Kohlenwasserstoffgasen ist es das wasserstoffärmste; es ist *procentisch* gleich zusammengesetzt mit *Benzin* $C^{12}H^6$ und *Styrol* $C^{16}H^8$: allein diese beiden letzteren erscheinen tropfbarflüssig und besitzen eine grössere Dampfdichte.

Das Acetylen besitzt die meisten wesentlichen chemischen Eigenschaften des Aethylengases, von welchem es sich durch 2 Aequivalente Wasserstoff unterscheidet, die es weniger enthält. Es liefert ein *Acetylenbromid* $C^4H^2Br^2$ und Acetylenjodid $C^4H^2J^2$; mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, wird das Acetylengas ebenso langsam verschluckt, als das Aethylengas; dabei entsteht *Acetylenätherschwefelsäure*, die mit Baryt ein kryst. Salz erzeugt. Mit Wasser verdünnt und destillirt, liefert diese Säure *Acetylenalkohol* $C^4H^4O^2$, nur isomer, nicht identisch mit Aldehyd und Aethylenoxyd.

Der *Acetylenalkohol* $C^4H^2,H^2O^2 = C^4H^4O^2$, Aequivalent = 44,

ist eine brennbare Flüssigkeit, flüchtiger als Wasser, von *acetonähnlichem* Geruch, der nebenbei ausserordentlich reitzend ist. Löslich in 10 bis 15 Theilen Wasser; CaCl scheidet ihn daraus nicht ab, aber kohlensaures Kali. Der Acetylenalkohol ist homolog mit *Allylalkohol* $C^6H^6O^2$.

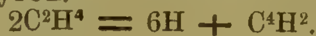
Bringt man die Verbindung aus Acetylen und ammoniakalischem Kupferchlorür mit überschüssigem Ammoniak und *metallischem Zink* in Berührung, so nimmt das *Acetylen* den Wasserstoff im Augenblicke seines Freiwerdens auf und erzeugt damit *Aethylengas*:



$$C^4H^2 + 2H = C^4H^4.$$

Das Acetylen ist der Ausgangskörper der Acetylreihe.

Auch reines *Sumpfgas* C^2H^4 erleidet bei Einwirkung der Hitze oder viel besser bei Einwirkung des Funkens eines kräftigen Inductionsapparats eine Umwandlung in *Acetylen*.



$$2C^2H^4 = 6H + C^4H^2.$$

Das *Acetylen* C^4H^2 ist das erste Glied einer homologen Reihe von Kohlenwasserstoffen $C^{2n}H^{2n-2}$, zu denen noch folgende Kohlenwasserstoffe gehören:

Allylen = C^6H^4 (*Sawitsch*), *Crotonylen* = C^8H^6 (*Caventou*) und *Valerylen* = $C^{10}H^8$ (*Reboul*).

III. Propylalkohol und Abkömmlinge desselben.

Geschichtliches. Die von *Gottlieb* 1844 entdeckte Metacetonsäure $C^6H^6O^4$ erhielt später wegen ihrer Aehnlichkeit mit Buttersäure den Namen *Propionsäure* (zusammengezogen aus Protopionsäure, d. h. erste Fettsäure). Den entsprechenden Alkohol = $C^6H^8O^2$ (den Propionalkohol oder Propylalkohol) entdeckte *Chancel* 1853 im Fuselöl des Weintresterbranntweins. *Berthelot* entdeckte das *Propylengas* C^6H^6 unter den Zersetzungsprodukten des *Glycerins* $C^6H^8O^6$ und stellte daraus das dem Propylalkohol isomere Propylenbihydrat C^6H^6,H^2O^2 dar. *Wurtz* entdeckte den *Propylenglykol* $C^6H^8O^4$ und zeigte dessen Beziehungen zur *Milchsäure* $C^6H^6O^6$, deren Umwandlung in *Propionsäure* zuerst *Kolbe* und *Lautemann*

gelang. Die Verknüpfung der Werthheim'schen Allylverbindungen mit den Propyl- und Glycerylverbindungen geschah durch Berthelot, A. W. Hofmann, Wurtz u. A.

Propylalkohol.

Syn.: Propyloxydhydrat.

Formel. $C^6H^8O^2 = C^6H^7O,HO$. Aequivalent = 60.

Vorkommen und Geschichtliches. Wurde S. 195 mitgetheilt.

Darstellung. Durch fractionirte Destillation des Fuselöls des Weintresterbranntweins. In der bei etwa 96° C. destillirenden Fraction findet sich der Propylalkohol, während bei höherer Temperatur Amylalkohol übergeht. Durch Behandlung des Destillats mit KO,CO^2, mit geschmolzenem KO,HO und wiederholte Rectification reinigt man den Propylalkohol.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit, spec. leichter als Wasser, von spirituösem Fruchtgeruch. Siedet bei 96° C. Löst sich reichlich, doch nicht in allen Verhältnissen im Wasser (Chancel).

Propylaldehyd = $C^6H^6O^2$. Aequivalent = 58.

Entdeckt 1847 von Guckelberger. Entsteht bei Destillation von Caseïn oder von Weitzenkleber mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure. Gleichzeitig bilden sich andere Aldehyde, (nämlich gemeiner Aldehyd $C^4H^4O^2$, Butaldehyd $C^8H^8O^2$ und Benzaldehyd = Bittermandelöl $C^{14}H^6O^2$), so wie die entsprechenden Säuren Ameisensäure $C^2H^2O^4$, Essigsäure $C^4H^4O^4$, Propionsäure $C^6H^6O^4$, Buttersäure $C^8H^8O^4$, Valeriansäure $C^{10}H^{10}O^4$, Capronsäure $C^{12}H^{12}O^4$ und Benzoësäure $C^{14}H^6O^4$.

Der Propylaldehyd ist eine wasserhelle, angenehm ätherisch riechende, neutral reagirende Flüssigkeit, die zwischen 55 und 65° C. siedet. Säuert sich an der Luft, rascher in Berührung mit Platinschwarz. Färbt sich mit Kalilauge gelb. Reducirt nicht das salpetersaure Silberoxyd.

Propionsäure.

Syn.: Metacetonsäure.

Formel. $C^6H^6O^4 = HO,C^6H^5O^3 = HO,C^6H^5O^2,O$. Aequivalent = 62.

Entdecker. Gottlieb 1844.

Vorkommen. Im Fliegenschwamm, in dem über die Blüthen von Achillea Millefolium abdestillirten Wasser, im rohen ätherischen Bernsteinöl, in manchem Wein, in manchem Mineralwasser, z. B. in dem von Brückenau und Weilbach; in gährender Weizenkleie und Gerberlohe, im Guano.

Bildung. Bei'm Erhitzen von gemeinem Zucker, Mannit, Stärkemehl oder Gummi mit concentrirter Kalilauge, bis das anfangs sich bräunende Gemisch wieder farblos geworden ist, entsteht neben kohlensaurem, oxals., ameisens. und essigs. auch etwas propionsaures Kali.

Bei Behandlung des Metacetons mit $KO,2CrO^3$ und SO^3; ferner bei Destillation des Caseïns oder Weitzenklebers mit MnO^2 und SO^3; der Oelsäure mit NO^5; des Terpentinöls, Asafoetidaöls und ätherischen Senföls mit NO^5 oder CrO^3 entsteht neben anderen Produkten auch Propionsäure.

Bei'm Gähren von wässrigem Glycerin mit Hefe; bei'm Faulen der Hefe, des Zuckerharns, der Erbsen und Linsen; bei'm Gähren von Lederschnitzeln oder des citronensauren Kalks mit Käse, Kreide und Wasser soll sie ebenfalls sich bilden. Strecker meint aber, dass viele Analytiker Buttéressigsäure $C^4H^4O^4 + C^8H^8O^4$ unter den Händen gehabt und für Propionsäure gehalten hätten; er selbst erhielt Propionsäure neben kleinen Mengen von Essigsäure und Valeriansäure, als er ein Gemisch von Krümelzucker, saurer Milch, Käse, Kreide und Wasser zwischen 0° C. und 20° C. ein volles Jahr lang hatte gähren lassen.

Zur Reingewinnung benutzte Strecker Liebig's Methode der fractionirten Neutralisation des Säuregemenges mit Natron und Destillation. Valeriansäure und Propionsäure destilliren über, während der Rest der Propionsäure und alle Essigsäure an Natron gebunden in der Retorte zurückbleiben. Auf Zusatz von wenig SO^3 zum Retortenrückstand und abermalige Destillation geht reine Propionsäure über, während saures essigsaures Natron nebst wenig Propionsäure in der Retorte bleiben.

Man trennt beide durch Krystallisation ihrer Natronsalze: essigsaures Natron krystallisirt leicht heraus, propionsaures Natron bildet die Mutterlauge, aus welcher HO,SO^3 die Propionsäure als ölige Schicht abscheidet (Strecker).

Nach Dumas, Leblanc und Malaguti erhält man Propionsäure durch Erhitzung von Cyanäthyl C^4H^5,C^2N mit Kalilauge:



$$C^4H^5,C^2N + KO,HO + 2HO = H^3N + KO,C^6H^5O^3.$$

Frankland und Kolbe erhielten die Propionsäure durch Destillation des Cyanäthyls mit einem Gemische aus 1 Theil concentrirter Schwefelsäure und 2 Theilen Wasser:



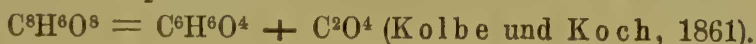
$$C^4H^5,C^2N + HO,SO^3 + 4HO = H^4NO,SO^3 + C^6H^6O^4.$$

Lässt man nach Lautemann Jodwasserstoff auf Milchsäure bei 140° C. in verschlossenem Gefässe einwirken, so entsteht unter Abscheidung von Jod ebenfalls Propionsäure:



$$C^6H^6O^6 + 2HJ = 2HO + 2J + C^6H^6O^4.$$

Wird Bernsteinsäure $C^8H^6O^8 = (2HO,C^4H^4,C^4O^4,O^2)$ mit Kalkhydrat erhitzt, so liefert sie neben Kohlensäure, Kohlenwasserstoffgasen und Essigsäure auch etwas Propionsäure:



$$C^8H^6O^8 = C^6H^6O^4 + C^2O^4$$ (Kolbe und Koch, 1861).

Nach Wanklyn entsteht propionsaures Natron bei Einwirkung von Kohlensäuregas auf Natriumäthyl:



$$C^2O^4 + NaC^4H^5 = NaO,C^4H^5,C^2O^2,O = NaO,C^6H^5O^3.$$

Eigenschaften. Die Propionsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose Flüssigkeit von saurem Geruch, ähnlich dem der Acrylsäure und Buttersäure und von sehr saurem Geschmack. Bei starker Abkühlung krystallisirt sie in Blättern. Sie siedet unzersetzt bei 140—142° C. Im Wasser ist sie nach jedem Verhältniss löslich; durch CaCl wird sie aus dieser Lösung abgeschieden und begibt sich als ölige Schicht an die Oberfläche; ebenso verhält sie sich gegen wässrige Phosphorsäure.

Die propionsauren Salze lösen sich meistens im Wasser und sind krystallisirbar; die der Alkalien fühlen sich fettig an. Mit SO^3 übergossen, entwickeln sie den Geruch der Propionsäure. Propionsaures Silberoxyd $= AgO,C^6H^5O^3$ bildet weisse Blättchen, die bei'm Kochen mit Wasser sich schwärzen.

Propionsäureanhydrid = $C^6H^5O^3,C^6H^5O^3$, Aequivalent = 130, entsteht bei Einwirkung von PO^2Cl^3 auf trocknes propionsaures Natron und bildet eine farblose, mit Wasser nicht mischbare, bei 165° C. siedende Flüssigkeit von Baldriangeruch.

Butteressigsäure oder Pseudopropionsäure = $C^8H^8O^4 + C^4H^4O^4$, Aequivalent = 148,

entsteht nach Nöllner bei der Gährung des weinsauren Kalks. Ist in den meisten Stücken der Propionsäure ähnlich, unterscheidet sich aber dadurch von derselben, dass sie schon bei 120° C. zu sieden beginnt und den Siedepunkt stetig erhöht, bis er 160° C. geworden ist, ohne bei 140° C. (dem Siedepunkte der Propionsäure) stationär zu werden (Limpricht und von Uslar). Dabei zerfällt die Pseudopropionsäure in Essigsäure und Buttersäure (was die ächte Propionsäure nicht thut).

Butteressigsaures Kali und Natron sind zerfliessliche Salze.

Butteressigsaurer Kalk = $(CaO,C^8H^7O^3 + CaO,C^4H^3O^3)$, Aeq. = 186, bildet seideglänzende Nadeln.

Butteressigsaures Silberoxyd = $(AgO,C^8H^7O^3 + AgO,C^4H^3O^3)$, Aequivalent = 362,

bildet Dendriten. Ein Butteressigsäureäther ist nicht darstellbar, statt dessen erhält man ein Gemenge aus Essigsäureäther und Buttersäureäther.

Propylamin.

Formel = C^6H^9N = C^6H^7,H^2N. Aequivalent = 59.

Diese mit Trimethylamin = $(C^2H^3)^3N$ isomere Base bildet sich nach Berthelot und de Luca, wenn wässriges Ammoniak auf Jodpropylen = C^6H^5J 40 Stunden lang bei 100° C. einwirkt. Durch Destillation des entstandenen C^6H^9N,HJ mit Kalilauge bekommt man im Destillate wässriges Propylamin. Man sättigt es mit HCl, dampft zur Trockne, löst das Salz im Alkohol und erhält bei'm Verdunsten der Lösung reines C^6H^9N,HCl, welches mit concentrirter $PtCl^2$-lösung vermischt, die Verbindung $C^6H^9N,HCl + PtCl^2$ liefert. Concentrirte Kalilauge scheidet daraus bei'm Erwärmen gasförmiges Propylamin ab, während in der gut gekühlten Vorlage eine gesättigte wässrige Propylaminlösung bleibt, aus welcher bei 50 bis 60° C. gasförmiges Propylamin entweicht.

Eigenschaften. Brennbares Gas von einem ammoniakalischen, zugleich an den der Meerespflanzen erinnernden Geruch. Leicht löslich im Wasser.

Die meisten Angaben über das Vorkommen des Propylamins beziehen sich auf das Trimethylamin, so sein angebliches Vorhandensein im Harn, in der Häringslake, im Mutterkorn, in Chenopodium Vulvaria, im Fliegenschwamm, in fauler Hefe etc. Vergl. S. 81.

Propylen.

Formel = C^6H^6. Aequivalent = 42.

Darstellung nach Berthelot. Man bereitet sich Phosphorjodür PJ^2 durch Auflösen von 25 GrammenPhosphor in Schwefelkohlenstoff, allmäliges Zufügen von 200 Grammen Jod und Verdunstung des C^2S^4 in einem Strome trocknen C^2O^4-gases. 50 Gramme dieses PJ^2 mischt man nun mit

50 Grammen reinen syrupartigen Glycerin in einer Tubulatretorte und erwärmt gelinde. In der gut gekühlten Vorlage verdichten sich gegen 30 Gramme flüssiges rohes Jodpropylen C^6H^5J.

Diese werden in einer mit Gasentwickelungsröhre versehenen Kochflasche mit 150 Grammen Quecksilber und 60 Grammen rauchender Salzsäure vermischt und gelinde erwärmt. Man erhält so gegen 3 Liter rohes Propylengas, dem nur wenig HCl und eine Spur eines jodhaltigen organischen Gases beigemengt sind Durch Abkühlung des Gases auf — 40° C. entfernt man diese Verunreinigungen.

Erklärung. Glycerin und Jodphosphor liefern Jodpropylen C^6H^5J, phosphorigsaures Glycerin, Wasser und Jod nach der Gleichung:



$$2(C^6H^8O^6) + PJ^2 = C^6H^5J + (C^6H^7O^5,PO^3) + 4HO + J.$$

Wirken Hg und HCl auf Jodpropylen, so entstehen Propylengas, Calomel und Quecksilberjodür:



$$C^6H^5J + 4Hg + HCl = C^6H^6 + Hg^2J + Hg^2Cl.$$

Eigenschaften. Das Propylen ist ein farbloses Gas von meerespflanzenähnlichem Geruch, der zugleich etwas Phosphorisches hat und auch an den des ölbildenden Gases erinnert. Von süsslichem Geschmack. Eingeatbmet wirkt es erstickend. Wird bei sehr starker Abkühlung und starkem Druck tropfbarflüssig. Spec. Gew. des Propylengases = 1,498. 1 Liter desselben wiegt 1,937 Gramme. Es ist 6 bis 8 mal löslicher in den verschiedenen Lösungsmitteln, als das Aethylengas. So löst 1 Volumen Wasser $^1/_6$ Volumen C^6H^6, 1 Volumen absoluter Alkohol 12 Volumen C^6H^6, 1 Volumen Aether 17 Volumen C^6H^6 und 1 Volumen salzsaures Cu^2Cl nur 3 Volumen C^6H^6. Bei'm Erhitzen zum Sieden entwickeln diese Lösungen alles C^6H^6-gas. Es wird leicht durch flüssiges Brom absorbirt, vereinigt sich leicht mit Jod, ebenso mit rauchender und mit nicht rauchender concentrirter Schwefelsäure.

Die mit 2 Volumen Wasser vermischte Schwefelsäure verschluckt bei einigem Schütteln $^1/_7$ Volumen C^6H^6. Aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure entwickelt sich nach Verdünnung mit Wasser bei'm Erhitzen kein Propylengas, sondern Propylenbihydrat.

Propylenbihydrat.

Formel = $C^6H^6,H^2O^2 = C^6H^8O^2$. Aequivalent = 60.

Isomer mit Propylalkohol; anfangs mit diesem verwechselt.

Entdeckt von Berthelot.

Darstellung. Man leitet Propylengas C^6H^6 durch einen Liebig'schen Kugelapparat, der mit gekochter concentrirter Schwefelsäure gefüllt ist; diese absorbirt das C^6H^6 so leicht, wie Kalilauge das C^2O^4-gas. 35 Gramme HO,SO^3 können bis 4 Liter C^6H^6 absorbiren, wobei sich viel Wärme entwickelt. Man verdünnt mit Wasser, unterwirft die cypressenartig riechende Flüssigkeit der Destillation und rectificirt das Destillat. Durch KO,CO^2 lässt sich aus dem Propylenbihydrat das noch darin vorhandene Wasser abscheiden.

Eigenschaften. Das Propylenbihydrat ist im Geruch, in seiner Löslichkeit im Wasser und im Siedepunkte verschieden vom Propylalkohol; sein Buttersäureäther ist von Buttersäurepropyläther verschieden. Im noch nicht völlig wasserfreien Zustande von 0,817 spec. Gew. bei 17° C. Beginnt bei 81—82° C. zu sieden. Mischbar mit reinem Wasser in allen Verhältnissen. Mit CaCl in der Kälte mischbar; bei'm Erwärmen scheidet sich das Gemisch in 2 Schichten,

die bei'm Erkalten sich wieder mischen. Brennt mit stärker leuchtender Flamme als gemeiner Alkohol. Mit concentrirter Schwefelsäure und Sand gemischt erhitzt, schwärzt sich das Gemenge und entwickelt reichlich Propylengas (1 Liter C^6H^6 aus 20 Grammen C^6H^6,H^2O^2).

Mit Chromsäure behandelt liefert das Propylenhydrat viel Aceton $C^6H^6O^2$. Behandelt man Aceton mit Natriumamalgam und Wasser, so erhält man Propylenbihydrat, welches durch Chromsäure wieder in Aceton zurückverwandelt werden kann (Friedel).

Propylenjodid = $C^6H^6J^2$. Aequivalent = 296.

Entsteht leicht bei Einwirkung des Jods auf Propylengas im Sonnenlicht, oder bei 50 bis 60° C. im Schatten. Durch Schütteln der entstandenen Flüssigkeit mit Kalilauge entfernt man das überschüssige Jod.

Eine farblose Flüssigkeit von ätherartigem Geruch, deren Dampf die Augen heftig reitzt. Schmeckt süss, dann stechend. Noch bei — 10° C. flüssig. Spec. Gew. = 2,490 bei 18°,5 C. Färbt sich durch Freiwerden von Jod rasch an der Luft und zersetzt sich bei'm Erhitzen unter Entwickelung violetter Joddämpfe.

Mit Kalilauge und Alkohol erhitzt, zerlegt es sich und liefert reichliche Mengen von Propylengas. (Ein treffliches Mittel, das Propylen und auch das Aethylen aus Gasgemengen zu isoliren. Es genügt hierzu, das Gasgemenge mit Jod bei gelinder Wärme zu behandeln, die flüssigen oder festen Produkte mit etwas Kalilauge zu schütteln, dann mit derselben Kalilauge zu kochen. Es entweicht Propylengas oder ölbildendes Gas oder ein Gemenge beider Gase.)

Propylenbromid = $C^6H^6Br^2$. Aequivalent = 202.

Nach Wurtz ist zur Darstellung des $C^6H^6Br^2$ die Methode von Dusart (trockne Destillation eines Gemenges gleicher Theile oxalsauren Kalks und essigsauren Kalis und Absorption der entwickelten Gase durch abgekühltes Brom) nicht vortheilhaft; besser ist Reynolds Methode. Sie besteht darin, die gasförmigen Produkte der trockenen Destillation des Amylalkohols durch Brom absorbiren zu lassen. Man leitet die Dämpfe des Fuselöls durch ein zwischen Dunkel- und Hellrothgluht erhitztes Porzellanrohr, die aus diesem tretenden Gase durch eine Waschflasche mit Kalilauge, darauf in einen mit Wasser zum Theil gefüllten Ballon, wo sich das noch vorhandene Oel verdichtet. Das Gas wird über Wasser aufgefangen und mit Brom in Berührung gebracht, mit dem es sich unmittelbar verbindet. Das ölige Produkt wird der fractionirten Destillation unterworfen. Das zwischen 125 und 138° C. Siedende ist ein Gemenge aus Propylenbromid und Aethylenbromid, das was von da ab bis 150° C. siedet, ist beinahe reines Propylenbromid und liefert bei einer Rectification das bei 140° C. siedende reine Propylenbromid. Die erste zwischen 125 bis 138° C. siedende Fraction wird rectificirt bis der Siedepunkt auf 138° C. gestiegen ist; es bleibt in der Retorte ebenfalls Propylenbromid (Wurtz).

Eigenschaften. Das Propylenbromid ist eine farblose Flüssigkeit vom Geruch der holländischen Flüssigkeit (dem Elaylchlorür $C^4H^4Cl^2$).

Siedet bei 140° C.

Bringt man Bromdämpfe mit den Dämpfen des Propylenbromids zusammen, so entsteht Monobrompropylenbibromid = $C^6H^5BrBr^2$, eine farblose Flüssigkeit von stark reitzendem, lange haftenden Geruch, 2,392 spec. Gewicht bei 23° C. und 195° C. Siedepunkt. Greift die Silbersalze ziemlich leicht an.

Propylenglykol = $C^6H^8O^4$ = $C^6H^6O^2,2HO$, Aequivalent = 76; zweisäuriger Alkohol. Wird nach Wurtz erhalten durch Einwirkung des Propylenbromids $C^6H^6Br^2$ auf essigsaures Silberoxyd und Zersetzung des so gewonnenen essigsauren Propylenglykoläthers = $2C^6H^6O^2,2C^4H^3O^3$ durch ein Alkali, am besten durch Aetzbaryt.

Eigenschaften. Der Propylenglykol bildet eine farblose, geruchlose, klebrige Flüssigkeit von süssem Geschmack. Sein spec. Gew. ist bei 0° C. = 1,051 und bei 23° C. = 1,038. Er siedet bei 189° C. und destillirt völlig unverändert über. Löst sich in allen Verhältnissen im Wasser und Alkohol; er braucht 12 bis 13 Volumen Aether zur Auflösung. Natrium löst sich im Propylenglykol unter Wasserstoffgasentwickelung auf. Mit Salpetersäure von 1,302 spec. Gew. behandelt, oxydirt er sich zu Glykolsäure $C^4H^4O^6$ und Oxalsäure $C^4H^2O^8$, unter Entwickelung rother Dämpfe, denen Stickoxydgas, Stickgas und Kohlensäuregas beigemengt sind. Auch mit verdünnter Salpetersäure von 1,148 langsam oxydirt, liefert der Propylenglykol Glykolsäure und etwas Kohlensäure. Allein bei langsamer Oxydation vermittelst eines Gemenges aus Platinschwamm und Platinschwarz liefert der Propylenglykol als Hauptprodukt Milchsäure = $C^6H^6O^6$; geschieht hierbei die Oxydation rascher, so entsteht als Hauptprodukt Glykolsäure $C^4H^4O^6$. Beide Säuren lassen sich leicht als Kalksalze von einander trennen, da der milchsaure Kalk im Alkohol löslich ist, während glykolsaurer Kalk sich nicht im Alkohol löst.

Wässriger Propylenglykol wird durch wässriges übermangansaures Kali zu Essigsäure und Kohlensäure oxydirt. Es ist merkwürdig, wie leicht der Propylenglykol bei der Oxydation in Säuren mit 4 Aequivalenten C und in Kohlensäure zerfällt.

Bei Erhitzung mit Kalihydrat oder Natronhydrat auf 250° C. entwickelt der Propylenglykol Wasserstoffgas und liefert eine harzige Substanz, Oxalsäure und kleine Mengen von Milchsäure.

Chlorzink, mit Propylenglykol destillirt, liefert als Hauptprodukt Propylaldehyd $C^6H^6O^2$, als eine klare leicht bewegliche Flüssigkeit von starkem Aldehydgeruch und bei 65° C. siedend.

Phosphorchlorid PCl^5 mit Propylenglykol destillirt, liefert Phosphoroxychlorid und Propylenchlorid = $C^6H^6Cl^2$, eine Flüssigkeit, die zwischen 90 und 100° C. siedet.

Einfach salzsaurer Propylenglykoläther = $C^6H^6O^2,HCl$, Aeq. = 94,5,

entsteht bei Einwirkung von salzsaurem Gas auf Propylenglykol, zuletzt bei 100° C. Eine neutrale, ätherartig riechende, süss und stechend schmeckende Flüssigkeit von 1,130 spec. Gew. bei 0° C. und 127° C. Siedepunkt, löslich in Wasser, Weingeist und Aether, nicht in Chlorcalciumlösung. Mit Kalilauge behandelt, liefert er das Propylenoxyd $C^6H^6O^2$, eine neutrale, ätherartig riechende Flüssigkeit von herbem und stechenden Geschmack, mischbar mit Wasser, Weingeist und Aether, nicht mit wässrigem Chlorcalcium; spec. Gew. = 0,859 bei 0° C., siedet bei 35° C. und zerlegt Chlormagnium unter Abscheidung von Talkerdehydrat (Oser).

Essigsaurer Propylenglykoläther = $C^6H^6O^2,2C^4H^3O^3$, Aequivalent = 160,

ist eine neutrale farblose Flüssigkeit von schwachem Essiggeruch, 1,109 spec. Gew. bei 0° C. und bei 186° C. siedend. Löslich in 10 Vol. Wasser. Mit Aetzbaryt erhitzt, liefert er Propylenglykol und essigsauren Baryt.

Milchsäure.

Acidum lacticum. Acide lactique. Lactic acid.

Syn.: Nancysäure, Acide nanceique, Lactylsäure.

Formel = $C^6H^6O^6$ = $HO,C^6H^5O^5$ = $HO,HO,C^6H^4O^4$ = $2HO,C^6H^4O^2O^2$. Aequivalent = 90.

Geschichtliches. Scheele entdeckte diese Säure in der sauren Milch; Berzelius, Liebig, Lehmann und andere Chemiker wiesen ihre Gegenwart in verschiedenen thierischen Säften nach, so in der Fleischflüssigkeit, im Magensaft, im Inhalt des Dünndarms, in Blut, Chylus, Lymphe, Harn, Schweiss, Eigelb etc. Liebig machte zuerst auf den Unterschied der Milchsäure aus Fleisch und der aus Milch aufmerksam, Heintz nannte die Fleischmilchsäure Paramilchsäure und Strecker gelang deren Umwandlung in gemeine Milchsäure.

Braconnots Nancysäure in sauer gewordener Lohbrühe wurde von Pelouze und Jules Gay-Lussac ebenfalls als Milchsäure erkannt und durch die Untersuchung von Boutron und Frémy über die Milchsäuregährung, zuletzt durch die von Pasteur über denselben Gegenstand wurde das allgemeine Auftreten der Milchsäure bei der Gährung aufgeklärt. Strecker erzeugte die Milchsäure zuerst künstlich aus Aldehyd und Wurtz aus Propylenglykol.

Vorkommen. Ausser den schon angegebenen sind noch folgende Vorkommnisse der Milchsäure bemerkenswerth: Im Sauerwasser der Stärkefabriken, in der Schlämpe der Kartoffelbranntweinbrennereien, im gegohrenene Saft der Runkelrüben und weissen Rüben, im Sauerkraut, in sauren Gurken und sauren Bohnen, im Sauerteig, in sauer gewordener Mandelmilch, in Oberhefe und Unterhefe, im Weissbier, in sauer gewordenen Extracten, namentlich in Extractum Taraxaci, im Aepfelwein, in sauergewordenem Haferschleim und Reissbrei u. s. w.

Bildung.

1) Wenn Zucker (gemeiner Zucker, Krümelzucker, Milchzucker oder Syrupzucker) oder Dextrin, Stärkekleister, Pflanzenschleim oder äpfelsaurer Kalk einerseits, und eiweissartige Thier- oder Pflanzensubstanzen (wie Caseïn, Albumin, Blutkügelchen, veränderter Kleber, thierische Haut,

Lab etc.) andererseits, mit Wasser bei Temperaturen von 20 bis 40° C. sich selbst überlassen werden, so bildet sich Milchsäure und ist gleichzeitig eine Basis vorhanden, welche dieselbe sättigen kann, z. B. an Kohlensäure gebundener Kalk, so entstehen grosse Mengen dieser Säure. Als Nebenprodukte treten auch Alkohol und Mannit auf (vergl. bei Alkohol). Pasteur entdeckte eine eigene Milchsäurehefe, welche mikroskopisch-kleine Kügelchen oder sehr kurze gegliederte Fäden darstellt, viel kleiner als die Zellen der Bierhefe; sie ruft in Zuckerlösungen Milchsäurebildung hervor, wie Bierhefe darin die Alkoholgährung verursacht.

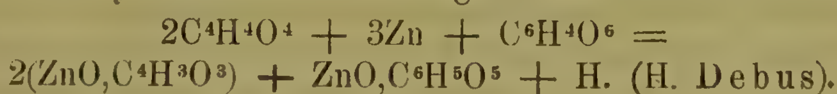
2) Bei Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch von Aldehydammoniak und Blausäure entsteht die Basis Alanin. Lässt man salpetrige Säure auf Alanin wirken, so entwickelt sich Stickgas und in Lösung befindet sich Milchsäure. (Strecker).



$C^6H^7NO^4$ (Alanin) $+ NO^3 = HO + 2N + C^6H^6O^6$ (Milchsäure).

Nach dieser Bildungsweise kann man die Milchsäure als Aldehyd-Ameisensäure $C^4H^4O^2,C^2H^2O^4$ ansehen, deren Ameisensäure ein Zersetzungsprodukt der Blausäure ist.

3) Bei Einwirkung von metallischem Zink auf ein Gemisch von Essigsäure und Pyrotraubensäure $C^6H^4O^6$ entsteht milchsaures Zinkoxyd nach der Gleichung:



$$2C^4H^4O^4 + 3Zn + C^6H^4O^6 =$$
$$2(ZnO,C^4H^3O^3) + ZnO,C^6H^5O^5 + H.$$ (H. Debus).

Darstellung.

1) Aus gegohrenem Rübensaft nach Pelouze und J. Gay-Lussac.

Den bei 25 bis 30° C. einige Monate der schleimigsauren Gährung ausgesetzten Rübensaft verdunstet man zum Syrup und lässt letzteren einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die etwa ausgeschiedenen Krystalle von Mannit beseitigt man, schüttelt den Syrup mit starkem Weingeist, trennt die Lösung vom Ungelösten, destillirt von der Lösung den Weingeist ab, verdünnt den Retortenrückstand mit etwas Wasser, filtrirt, sättigt in der Wärme mit kohlensaurem Zinkoxyd, filtrirt abermals und lässt zum Krystallisiren verdunsten.

Das krystallisirte milchsaure Zinkoxyd wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Knochenkohle entfärbt, filtrirt und concen-

trirt. Sie liefert farblose Krystalle von milchsaurem Zinkoxyd, welche mit etwas Weingeist abgewaschen werden.

Dieses Salz wird im Wasser gelöst, das Zinkoxyd durch Barythydrat, zuletzt durch Barytwasser gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, aus dem Filtrat der Baryt durch eben hinreichende verdünnte Schwefelsäure gefällt, das Filtrat vorsichtig eingedunstet, der Rückstand im Aether gelöst und die ätherische Lösung verdunstet; sie hinterlässt reine Milchsäure.

2) Aus Rohrzucker nach Bensch, (gemeine Milchsäure):

6 Pfund Rohrzucker und ½ Unze Weinsäure werden in 26 Pfunden siedenden Wassers gelöst; nach zweitägigem Stehen werden 2 alte stinkende Käse von etwa 4 Unzen Gewicht in 8 Pfund abgerahmter geronnener Milch vertheilt und das Gemisch wird sammt 3 Pfunden geschlämmter Kreide der Rohrzuckerlösung zugefügt. Das Gemenge wird in einem offenen Topfe an einem 30 bis 35° C. warmen Orte stehen gelassen und täglich mehremale umgerührt. Nach 8 bis 10 Tagen erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von Krystallen des milchsauren Kalks. Man setzt demselben ½ Unze Aetzkalk und 20 Pfund siedendes Wasser zu, kocht ½ Stunde lang, filtrirt durch einen Spitzbeutel und verdampft das Filtrat zum Syrup, den man zum Krystallisiren bei Seite stellt. Die nach einigen Tagen entstandenen Krystalle werden ausgepresst, 3 bis 4mal mit $1/40$ ihres Gewichts kalten Wassers umgerührt und ausgepresst, darauf in ihrem doppelten Gewicht siedenden Wassers gelöst. Auf je 1 Pfund ausgepressten milchsauren Kalks werden 3½ Unzen concentrirter Schwefelsäure, die mit ihrem gleichen Gewicht Wasser vermischt worden sind, zugesetzt und die Flüssigkeit wird von dem ausgeschiedenen Gyps abgepresst. Der Flüssigkeit fügt man für jedes Pfund angewandte concentrirte Schwefelsäure 1⅜ Pfund kohlensaures Zinkoxyd hinzu und kocht höchstens ¼ Stunde lang. Aus der siedend filtrirten Flüssigkeit setzt sich nach einiger Zeit farbloses milchsaures Zinkoxyd in kryst. Krusten ab. Dieses wird mit Wasser gewaschen, in der 7½fachen Menge siedenden Wassers gelöst und aus der Lösung durch Schwefelwasserstoffgas das Zink gefällt. Das Filtrat hinterlässt bei'm Verdunsten reine Milchsäure (Bensch).

18 Pfund Rohrzucker liefern 21 Pfund milchsauren Kalk (Engelhardt und Maddrell).

3) Aus dem Fleische nach Liebig, (Paramilchsäure):

Der kalt bereitete wässrige Auszug des zerhackten Fleisches wird durch Erhitzen zum Sieden von Albumin und Blutroth, durch Zusatz von Barytwasser von PO^5, durch Concentration und Krystallisation von Kreatin und durch Vermischen mit Weingeist von inosinsauren Salzen befreit. In dem weingeistigen Auszuge befinden sich neben Milchsäure auch noch Kreatinin, ein Rest von Kreatin, eine stickstoffhaltige organische Säure, Alkalisalze etc. Man verdunstet den weingeistigen Auszug, stellt den Syrup zum Krystallisiren hin und trennt die Mutterlauge sorgfältig von den Krystallen des Kreatins und Kreatinins; sie enthält alle im Fleisch vorhanden gewesene Milchsäure an Kali gebunden.

Man mischt diese Mutterlauge entweder mit ihrem gleichen Volumen verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. HO,SO^3 auf 2 Vol. Wasser) oder mit so viel einer gesättigten Oxalsäurelösung, dass ein kryst. Absatz entsteht, darauf mit dem 3—4fachen Volumen Alkohol. Der Niederschlag besteht im ersten Falle aus schwefelsaurem Kali, im zweiten aus oxalsaurem Kali; alle Milchsäure bleibt gelöst. Man mischt die klar abgegossene Lösung mit Aether, bis bei neuem Aetherzusatz keine Trübung mehr entsteht; das Gemisch trennt sich in 2 Schichten, deren obere alle Milchsäure enthält. Sie wird mittelst der Pipette abgehoben, der Aetheralkohol daraus verdunstet und der rückständige Syrup abermals mit ½ Vol. Alkohol und dem 5fachen Vol. Aether geschüttelt. Von der ätherischen Lösung verdunstet man den Aether. Die hinterbleibende Milchsäure wird mit Kalkmilch neutralisirt und die filtrirte Lösung zum Krystallisiren gebracht. Die Krystalle des milchsauren Kalks reinigt man durch Waschen mit Weingeist, Auflösen in 60procentigem Weingeist, Kochen der Lösung mit Thierkohle und Umkrystallisiren.

Aus dem reinen milchsauren Kalk scheidet man den Kalk durch eine äquivalente Menge von Schwefelsäure, dampft die Lösung im Wasserbade zum Syrup, zieht diesen mit Aether aus und lässt vom Auszug den Aether verdunsten. Als Rückstand bleibt reine Paramilchsäure (Liebig).

Aus den wässrigen Auszügen des Fischfleisches muss zuerst durch Gerbsäurelösung die grosse Menge vorhandener leimartiger Substanzen abgeschieden werden. Die vom pechartig zusammenfliessenden Niederschlage getrennte Flüssigkeit wird mit etwas SO^3 oder Oxalsäure, dann mit dem vierfachen Volumen Weingeist vermischt. Die filtrirte und mit Aether gemischte Lösung enthält neben Milchsäure auch die aus der überschüssigen Gerbsäure gebildete Gallussäure. Man sättigt das durch Verdunsten des Alkohols erhaltene saure Gemenge mit Kalkmilch, filtrirt, entfärbt mit Thierkohle und lässt das Filtrat verdunsten.

Es krystallisirt bei'm Erkalten desselben milchsaurer Kalk (Liebig).

Eigenschaften der gewöhnlichen Milchsäure. Im luftleeren Raume concentrirt, bis kein Wasser mehr entweicht, bleibt das Milchsäurehydrat als eine syrupdicke farblose Flüssigkeit zurück. Diese ist selbst bei — 24° C. noch flüssig. Spec. Gew. bei 20°,5 C. = 1,215.

Sie ist geruchlos, von scharfsaurem Geschmack, der letztere vermindert sich bei'm Verdünnen der Milchsäure mit Wasser in auffallendem Grade. Sie zieht aus der Luft Wasser an, und mischt sich mit Weingeist. Im Aether ist sie löslich, aber nicht in allen Verhältnissen.

Wird Milchsäurehydrat einige Zeit einer Temperatur von 130° C. ausgesetzt, so verliert es sein Hydratwasser und der Rückstand ist in Milchsäureanhydrid = ($C^6H^5O^5$,$C^6H^5O^5$) verwandelt. Dieses ist schwach gelb gefärbt, in der Kälte fest, leicht schmelzbar, fast unlöslich im Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Diese Lösungen schmecken ausserordentlich bitter. Mit Wasser längere Zeit gekocht geht das Anhydrid wieder in gewöhnliche Milchsäure zurück, mit Alkalien gekocht liefert es gewöhnliche milchsaure Alkalien.

Ueber 250° C. hinaus erhitzt, zersetzt sich das Anhydrid unter Bildung von Kohlensäure, Kohlenoxydgas, Aldehyd, Citraconsäure $C^{10}H^6O^8$ und Lactid = $C^6H^4O^4$. Bei Gegenwart eines Platindrahts kann die Milchsäure bei 200° C. unzersetzt destillirt werden.

Das Lactid = $C^6H^4O^4$, Aequivalent = 72,

krystallisirt in schneeweissen rhombischen Tafeln, ist ohne Geruch, von schwach saurem Geschmack und schmilzt bei 107° C. Von 120° C. langsam bis auf 250° C. erhitzt, lässt es sich unzersetzt sublimiren. Bei rascher Erhitzung zerfällt es in dieselben Produkte, wie das Milchsäureanhydrid. Das geschmolzene Lactid erstarrt krystallinisch. Im Wasser ist es schwer löslich. Bei'm Abdampfen seiner Lösung hinterbleibt gewöhnliches Milchsäurehydrat.

Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, liefert die Milchsäure Kohlenoxydgas.

Mit Braunstein und concentrirter Schwefelsäure destillirt, gibt die Milchsäure reichlich Aldehyd. Milchsaures Kupferoxyd gibt bei 200° C. ebenfalls Aldehyd nebst Kohlensäure und im Rückstande bleibt metallisches Kupfer und Milchsäureanhydrid.

Mit Braunstein und Salzsäure destillirt liefert die Milchsäure Chloral $C^4HCl^3O^2$.

Mit Salpetersäure gekocht, wird sie in Oxalsäure übergeführt.

Mit Benzoësäure auf 200° C. erhitzt, liefert sie Benzoësäuremilchsäure = $HO,C^6H^4O^4,C^{14}H^5O^3$. Milchsaure Salze

gehen bei einer Temperatur von 36° C. mit faulendem Käse in Berührung nach einiger Zeit in buttersaure Salze über.

Milchsaure Salze.

Die Milchsäure neutralisirt die Alkalien und Erdalkalien vollständig. In ihren neutral reagirenden Salzen wird 1 Aequivalent Wasser der Säure durch 1 Aequivalent Basis ersetzt; so ist der völlig neutral reagirende milchsaure Kalk = $CaO,C^6H^5O^5$. Es lässt sich noch ein zweites Wasseräquivalent durch Basen ersetzen, doch sind solche Verbindungen nur umständlich darzustellen.

Auch saure Salze der Milchsäure sind bekannt.

Die milchsauren Salze sind sämmtlich im Wasser löslich, schwer löslich im Alkohol, unlöslich im Aether. Die Milchsäure treibt die Essigsäure aus deren Salzen aus; sie löst frisch gefällten phosphorsauren Kalk auf.

Milchsaures Ammoniak, Kali und Natron sind syrupartig, ebenso der neutrale milchsaure Baryt. Das saure Barytsalz = $BaO, C^6H^5O^5 + C^6H^6O^6$ ist krystallisirbar, luftbeständig, lacmusröthend.

Milchsaurer Kalk = $CaO,C^6H^5O^5 + 5HO$ (lufttrocken) = $CaO,C^6H^5O^5$ (bei 120° C. getrocknet). Aequivalent des letzteren = 109; des ersteren = 154.

Krystallisirt in warzig vereinigten Nadeln. Ein Gewichtstheil kryst. Salz ($CaO,C^6H^5O^5 + 5HO$) löst sich in 17,44 Theilen Wasser von 24°,3 C. Von siedendem Wasser bedarf es weniger als 1/3 seines Gewichts zur Lösung; es bildet damit einen Syrup, der erst nach einiger Zeit zu einem festen Krystallbrei erstarrt. Erhitzt man das lufttrockene Salz in einer engen Glasröhre, so schmilzt es in seinem Krystallwasser zu farblosem Syrup.

1 Theil lufttrockenes Salz löst sich in 490 Theilen Weingeist von 0,893 spec. Gew. bei 20° C., aber schon in 1,218 Theilen desselben Weingeists bei Siedehitze. Auch das aus weingeistiger Lösung krystallisirte Salz enthält 5 Aequivalente Wasser. Zusatz von Aether zur weingeistigen Lösung scheidet das Salz als zähe klebrige Masse ab, die im Aether unlöslich ist. Bis auf 175° C. erhitzt, verliert das lufttrockene Salz ohne Zersetzung 29,108 Procent Wasser = 5HO.

Mit Kalihydrat zusammengeschmolzen, liefert der milchsaure Kalk ohne Schwärzung ameisensaures, essigsaures und oxalsaures Kali. Die Lösung des milchsauren Kalks $CaO,C^6H^5O^5$ reagirt neutral.

Saurer milchsaurer Kalk = $CaO,C^6H^5O^5 + C^6H^6O^6 + 2HO$ ist krystallisirbar und von saurer Reaction.

Milchsaures Kalk-Kali = $KO,C^6H^5O^5 + CaO,C^6H^5O^5$, erscheint als eine körnige Masse.

Milchsaure Talkerde = $MgO,C^6H^5O^5 + 3HO$ bildet Kryställchen, die in 30 Theilen kaltem Wasser löslich sind.

Milchsaures Eisenoxydul.

Ferrum lacticum oxydulatum. Lactate de fer.
Lactate of iron.

Formel = $FeO,C^6H^5O^5 + 3HO$. Aequivalent = 144.

Geschichtliches. Wurde zuerst von Louradour zur arzneilichen Anwendung empfohlen.

Darstellung.

1) Man digerirt eine wässrige, mässig concentrirte Lösung der Milchsäure mit Eisen in kleinen Stücken, z. B. mit Abfall aus Nähnadelfabriken, bringt, nachdem die Wasserstoffgasentwickelung aufgehört hat, die Flüssigkeit fast zum Sieden und filtrirt heiss. Aus dem Filtrate setzt sich das milchsaure Eisenoxydul in zarten weissen Krystallnadeln ab, welche man mit Alkohol auswäscht, dann presst und in gelinder Wärme trocknet.

2) Man vermischt milchsaures Ammoniak mit Eisenchlorürlösung; nach 24 Stunden sammelt man das auskrystallisirte milchsaure Eisenoxydul (Pagenstecher).

3) Man zersetzt gleiche Aequivalente milchsauren Baryt und schwefelsaures Eisenoxydul bei Siedehitze in wässriger Lösung, filtrirt und vermischt mit Weingeist, wo milchsaures Eisenoxydul sich krystallinisch ausscheidet (Engelhardt und Maddrell). Den milchsauren Baryt gewinnt man direct durch Zusatz von kohlensaurem Baryt zu dem in Milchsäuregährung begriffenen Gemisch aus Zucker, Käse, saurer Milch und Wasser (Hager; R. Mirus).

4) Durch Wechselzersetzung der wässrigen Lösungen gleicher Aequivalente milchsauren Kalks und Eisenvitriols, Trennung des gebildeten Gypses, Zusatz von etwas Weingeist zur Entfernung von etwas gelöstem Gyps und Krystallisirenlassen der Lösung.

5) Anstatt der Kreide setzt man Eisenfeile zu dem Gemisch zur Bildung der Milchsäure durch Gährung und gewinnt aus der siedend filtrirten Lösung des gebildeten milchsauren Eisenoxyduls bei'm Erkalten Krystalle desselben.

Eigenschaften. Das milchsaure Eisenoxydul krystallisirt in fast weissen (schwach grünlichen), vierseitigen Nadeln; gewöhn-

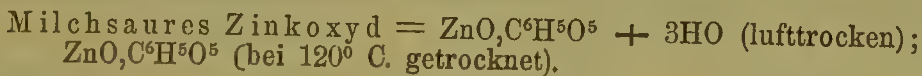
Erhitzen verliert es 19 Procent Wasser = 3HO. Es löst sich in 48 Theilen kalten Wassers; die Lösung röthet Lacmuspapier. Es schmeckt herbe eisenartig, nebenbei süsslich.

Prüfung. Es muss weiss, etwas in's Grünliche, nicht gelb, noch weniger bräunlich gefärbt sein und in verdünnter Salzsäure sich vollständig lösen. Diese Lösung muss nur schwach grünlich, nicht bräunlich gelb erscheinen, darf durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt werden, ebenso wenig durch Weingeist, welcher etwa vorhandenen Milchzucker niederschlagen würde, erkennbar an der Reduction von rothem Kupferoxydul bei'm Kochen mit Kupfervitriol und Kalilauge. Auch auf einen etwaigen Zink-, Baryt- und Kalkgehalt hat man zu prüfen.

Man erkennt das milchsaure Eisenoxydul, indem man die heissbereitete wässrige Lösung desselben mit kohlensaurem Kali fällt, an dem weissen, bald grünlich und braun werdenden Niederschlage des kohlensauren Eisenoxyduls.

In der abfiltrirten und etwas concentrirten Flüssigkeit bringt ein Zinksalz den krystallinischen Niederschlag von milchsaurem Zinkoxyd hervor.

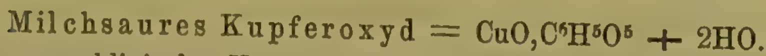
Anwendung. Als eins der leicht verdaulichsten Eisenpräparate findet es häufige Anwendung in Pulver- und Pillenform.


Milchsaures Zinkoxyd = $ZnO,C^6H^5O^5 + 3HO$ (lufttrocken); $ZnO,C^6H^5O^5$ (bei 120° C. getrocknet).

Krystallisirt in Formen des rhombischen Systems, in Vertikalprismen mit gerader Endfläche oder mit gerade aufgesetzten stumpfen Horizontalprismen. Ihr bauchiger Habitus ist sehr charakteristisch (C. Schmidt).

Das Salz verträgt eine Erhitzung auf 210° C. ohne Zersetzung.

Es löst sich in 6 Theilen siedenden und erst in 58 Theilen kalten Wassers; die Lösung reagirt sauer. Kaum löslich in kaltem Weingeist.


Milchsaures Kupferoxyd = $CuO,C^6H^5O^5 + 2HO$.

Blaue monoklinische Krystalle, in 6 Theilen kalten und 2,2 Theilen siedenden Wassers, in 115 Theilen kalten und 26 Theilen siedenden Alkohols löslich.

Paramilchsäure.

Syn.: Anomale Milchsäure, Fleischmilchsäure.

Ihre Formel, physikalischen und organoleptischen Eigenschaften sind denen der gewöhnlichen Milchsäure gleich, aber die Kalk-, Talkerde-, Zink-

oxyd- und Kupferoxydsalze beider Säuren sind unter einander verschieden; die paramilchsauren Salze sind leichter löslich im Wasser als die milchsauren.

Paramilchsaurer Kalk = $CaO,C^6H^5O^5 + 4HO$ aus Wasser krystallisirt, aber = $CaO,C^6H^5O^5 + 5HO$ aus Weingeist krystallisirt.

Verliert bei 100° C. getrocknet sein Wasser vollständig, jedoch langsamer als der gewöhnliche milchsaure Kalk. Ein Gewichtstheil paramilchsaurer Kalk löst sich in 12,4 Theilen kalten Wassers.

Paramilchsaure Talkerde

löst sich leichter im Wasser und Weingeist, als das Talkerdesalz der gemeinen Milchsäure.

Paramilchsaures Zinkoxyd = $ZnO,C^6H^5O^5 + 2HO$.

Es verliert sein Wasser bei 100° C. langsam und beginnt bei 150° C. sich zu zersetzen.

(Gemeines milchsaures Zinkoxyd verliert sein Wasser bei 100° C. rasch und ist noch bei 210° C. nicht zersetzt.) Paramilchsaures Zinkoxyd löst sich in 5,7 Theilen kalten und 2,88 Theilen siedenden Wassers, in 2,23 Theilen kalten und in fast ebensoviel siedenden Alkohols.

Paramilchsaures Kupferoxyd

löst sich in 1,95 Theilen kalten und 1,24 Theilen siedenden Wassers.

Nach Strecker lässt sich die Paramilchsäure in gewöhnliche Milchsäure umwandeln, wenn man aus dem paramilchsauren Zinkoxyd $ZnO,C^6H^5O^5 + 2HO$ durch Schwefelwasserstoffgas das Zink entfernt, die freie Säure im Wasserbade zum Syrup eindunstet und letzteren im Oelbade einige Zeit auf 130—140° C. erhitzt. Hierbei entsteht Milchsäureanhydrid ($C^6H^5O^5$, $C^6H^5O^5$); kocht man dieses nun mit Wasser und Zinkoxyd einige Stunden, so erhält man eine Lösung, aus welcher gemeines milchsaures Zinkoxyd $ZnO,C^6H^5O^5 + 3HO$ krystallisirt.

Glycerin.

Syn.: Oelsüss, Scheelesches Süss, Oelzucker, Principe doux des corps gras, Glyceryloxydhydrat, Lipyloxydhydrat.

Formel = $C^6H^8O^6$ = $C^6H^5O^3,3HO$.

Aequivalent = 92.

Geschichtliches. Das Oelsüss wurde 1779 von Scheele entdeckt; Chevreul und Pelouze erkannten seine Alkoholnatur, Berthelot und de Luca zeigten, dass es als ein dreisäuriger (dreiatomiger) Alkohol betrachtet werden müsse und Wurtz stellte es 1857 künstlich dar.

Theoretisches. Während das Propyl C^6H^7 im Propylalkohol C^6H^7O,HO sich als einatomiges Radical verhält, erscheint

das *Propylen* C^6H^6 im Propylenglykol $C^6H^6O^2,2HO$ *zweiatomig* und das *Glyceryl* C^6H^5 im Glycerin $C^6H^5O^3,3HO$ *dreiatomig*. Mit jedem Atom Wasserstoff also, das die noch wenig bekannte *gesättigte* Verbindung, der *Propylwasserstoff* C^6H^8 verliert, nimmt die *Atomigkeit* ihres Restes (Radicales) um eine Einheit zu. Das Radical C^6H^5 kann auch einatomig erscheinen, nämlich in den *Allylverbindungen*, welche den *Allylalkohol* = C^6H^5O,HO zum Ausgangspunkte haben.

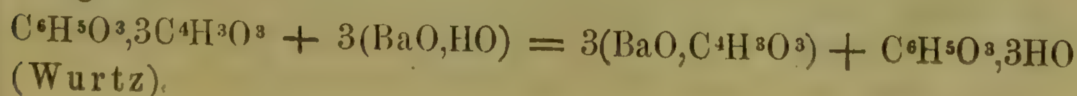
Vorkommen. Das Glycerin findet sich in den *fetten Oelen* des Pflanzen- und Thierreichs mit Oelsäuren zu den *Oleïnarten* verbunden, in den *Talg- und Butterarten* des Thier- und Pflanzenreichs mit *Talgsäuren* zu *Stearin*, *Palmitin* u. s. w, verbunden. Fette Oele, Butter- und Talgarten bezeichnet man zusammen als *fette Glyceride*.

Künstliche Bildung des Glycerins, nach Wurtz. Man behandelt 1 Theil *Jodpropylen* = *Allyljodid* C^6H^5J mit 1½ Theilen *Brom*, wobei man abkühlt. Es scheidet sich alles Jod aus, während *Tribromallyl* $C^6H^5Br^3$ entsteht, ein schweres farbloses Oel, welches bei + 10° C. in farblosen Prismen krystallisirt, deren Schmelzpunkt bei 16° C., der Siedepunkt bei 217° C. liegt. Erhitzt man 115 Gramme des Tribromallyls und 205 Gramme essigsauren Silberoxyds mit dem 6fachen Volumen des Tribromallyls *Eisessig* im Oelbade 8 Tage lang bei 120—125° C., so haben sich Bromsilber und *essigsaures Glyceryloxyd* = $C^6H^5O^3,3C^4H^3O^3$ gebildet.



$$3(AgO,C^4H^3O^3) + C^6H^5Br^3 = 3AgBr + C^6H^5O^3,3C^4H^3O^3.$$

Man trennt das gebildete Bromsilber, wäscht es auf dem Filter mit *Aether* nach, verdunstet das Filtrat und destillirt das hinterbleibende Oel. Es siedet bei 268° C. Dieser neutrale *essigs. Glyceryläther*, von schwachem Essiggeruch, specifisch schwerer als Wasser und erst in vielem Wasser löslich, wird mit *Barytwasser* gekocht, die Flüssigkeit eingedunstet und der Rückstand mit *Aether-Alkohol* ausgezogen, der das gebildete Glycerin aufnimmt; nach der Entfernung des Aether-Alkohols durch Verdunstung destillirt man das Glycerin im Vacuum, wo es bei 200° C. unzersetzt übergeht.



$$C^6H^5O^3,3C^4H^3O^3 + 3(BaO,HO) = 3(BaO,C^4H^3O^3) + C^6H^5O^3,3HO$$

(*Wurtz*).

Abscheidung des Glycerins aus den fetten Glyceriden.

a) Die alkalische Mutterlauge, welche bei der Verseifung von fetten Oelen, Buttern oder Talgarten durch Kali- oder Natronlauge erhalten wird, sobald die Seife sich geschieden hat, (die Unterlauge der Seifensieder) enthält Glycerin nebst Chlorkalium, Chlornatrium, freien Alkalien, Farbstoffen u. s. w. Man sättigt sie genau mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt und verdunstet. Der syrupartige Rückstand wird mit Weingeist ausgezogen, die weingeistige Lösung verdunstet und das rückständige Oelsüss bei 120—130° C. getrocknet (Chevreul, Pelouze).

Ueberschüssig zugesetzte Schwefelsäure entfernt man durch Digestion des Glycerins mit kohlensaurem Kalk, färbende Stoffe durch Behandlung desselben mit Thierkohle, die fremden Salze durch wiederholtes Auflösen desselben in Weingeist.

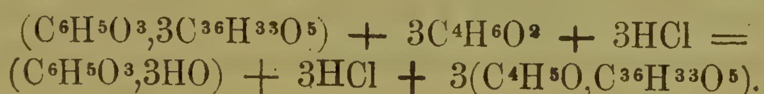
b) Das rohe, bei der Bereitung der Stearinkerzen (Verseifung des Talgs mit Kalkhydrat) als Nebenprodukt gewonnene Glycerin reinigt man nach Berthelot durch Verdünnen des Syrups mit 2 Volomen Wasser, 2tägiges Kochen des verdünnten Glycerins mit Bleioxyd, bis eine filtrirte, mit Schwefelwasserstoffgas behandelte Probe mit Wasser verdünnt und mit kaltem Aether geschüttelt an diesen nichts Fettes mehr abgibt, was man durch Verdunsten des abgehobenen Aethers findet. Man filtrirt, entfernt aus der Lösung durch HS das gelöste Blei und verdampft das Filtrat über offenem Feuer rasch bis auf 160° C. Das so erhaltene Glycerin enthält zwar immer noch gegen 1—2 Procent Verunreinigungen, ist aber zur Darstellung der meisten Verbindungen und seiner Umwandlungsprodukte, namentlich zur Gewinnung des Propylens gut brauchbar.

c) Als Nebenprodukt bei der Bereitung von Bleipflaster.

Bleioxyd wird mit einem geeigneten Fette oder Oele, z. B. mit Baumöl und mit wenig Wasser gekocht (bei 100—125° C.), das Wasser von Zeit zu Zeit abgegossen, aufgesammelt und durch frisches ersetzt. Nach eingetretener Pflasterbildung wird das Pflaster mit Wasser ausgeknetet, sämmtliche Waschwässer werden vereinigt, durch HS vom Blei befreit und die filtrirten Flüssigkeiten zur Syrupdicke eingedunstet (Scheele, Fremy).

d) Während die Verseifung der fetten Oele und Talge durch wässrige Alkalien sehr viel Zeit erfordert geht die Verseifung der in absolutem Alkohol gelösten Fette und Oele durch alkoholische Kalilösung sehr rasch, oft in wenigen Minuten vor sich (Pelouze).

Rochleder benutzt die leichte Zerlegbarkeit der Glyceride in alkoholischer Lösung durch Säuren zur Glyceringewinnung. Man löst z. B. Ricinusöl in absolutem Alkohol, leitet durch die erwärmte Flüssigkeit einen Strom trockenen salzsauren Gases und schüttelt die damit gesättigte Flüssigkeit mit Wasser. Das Gemisch trennt sich in 2 Schichten, deren obere die Aethyloxydverbindungen der fetten Säuren des Ricinusöls enthält und abgehoben wird; die untere Schicht ist eine Lösung von Glycerin und Salzsäure im Wasser. Man dampft letztere in einer Porzellanschale ein, wobei viel Salzsäure entweicht, während Glycerin hinterbleibt, noch mit etwas Oel verunreinigt, das man ihm durch Schütteln mit Aether entzieht (Rochleder). Das Ricinusöl ist ricinölsaures Glycerin = $C^6H^5O^3,3C^{36}H^{33}O^5$. Die Zersetzung mit Salzsäure bei Gegenwart von Alkohol geschieht nach der Gleichung:



$$(C^6H^5O^3,3C^{36}H^{33}O^5) + 3C^4H^6O^2 + 3HCl =$$
$$(C^6H^5O^3,3HO) + 3HCl + 3(C^4H^5O,C^{36}H^{33}O^5).$$

Eigenschaften des Glycerins. Eine völlig farblose, gewöhnlich jedoch noch gelblich gefärbte, syrupartige, nicht kryst. Flüssigkeit, ohne Geruch, von süssem erwärmenden Geschmack, 1,270 spec. Gew. bei 10° C. Im Vacuum erhitzt unzersetzt destillirbar. Mit den Wasserdämpfen ist es ein wenig flüchtig. An der Luft erhitzt verbrennt es mit leuchtender Flamme. Es löst sich im Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen. Mit Aether ist es nicht mischbar.

Es löst viele organische Säuren, viele zerfliessliche Salze, ferner schwefelsaures Kali und schwefelsaures Natron, Kupfervitriol, salpetersaures Silberoxyd u. s. w.

Es vereinigt sich mit Kali zu einer im Weingeist löslichen Verbindung, ferner mit Natron, Baryt und Bleioxyd zu im Wasser löslichen Verbindungen. Kupferoxyd löst sich in Glycerin-Kali oder -Natron mit lasurblauer Farbe, die Lösung behält ihre blaue Farbe auch bei'm Kochen.

Die wässrige Lösung des Glycerins wird durch Bleiessig nicht gefällt. Sie geht mit Bierhefe nicht in Weingährung über, liefert aber mit Käse und Kreide bei 40° C. hingestellt nach wochenlanger Einwirkung etwas Alkohol (gegen 10 Procent des benutzten Glycerins).

In Berührung mit zerschnittenen Hoden liefert das Glycerin etwas gährungsfähigen Zucker (Berthelot). Mit Hefe längere Zeit bei 20—30° C. stehen gelassen, gibt das verdünnte Glycerin Propionsäure.

Mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure destillirt, liefert es Ameisensäure und Kohlensäure.

Mit Platinschwarz und Luft in Berührung, säuert sich das Glycerin, wobei wahrscheinlich Glycerinsäure entsteht.

Mit concentrirter Salpetersäure erhitzt, liefert es Oxalsäure und Kohlensäure.

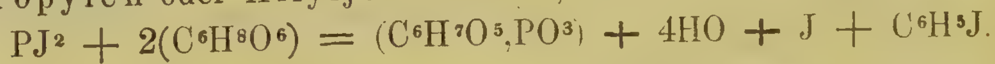
Bei gelinder Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Glycerin entsteht Glycerinsäure $C^6H^6O^8$, welche Säure sich auch durch freie Zersetzung des Nitroglycerins bildet.

Mit saurem schwefelsauren Kali gemengt erhitzt, liefert das Glycerin Acrolein $= C^6H^4O^2$ und Acrylsäure $= C^6H^4O^4$, während die Schwefelsäure theilweise zu schwefliger Säure reducirt wird.

Bei gewöhnlichem Luftdruck destillirt, zersetzt sich das Glycerin unter Bildung von Acroleïn, Kohlensäure, brennbaren Gasen und Abscheidung von Kohle.

Mit Kalihydrat erhitzt, liefert es unter Wasserstoffentwickelung acrylsaures Kali $= KO,C^6H^3O^3$, bei stärkerer Hitze essigsaures und ameisensaures Kali.

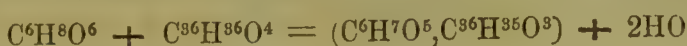
Lässt man in einer Retorte gleiche Theile PJ^2 und Glycerin in der Wärme auf einander wirken, so entsteht das flüchtige Jodpropylen oder Allyljodid C^6H^5J, nach der Gleichung:


$$PJ^2 + 2(C^6H^8O^6) = (C^6H^7O^5,PO^3) + 4HO + J + C^6H^5J.$$

Verbindungen des Glycerins mit Säuren. Das Glycerin verhält sich gegen die Säuren wie ein ächter Alkohol und zwar als ein dreisäuriger.

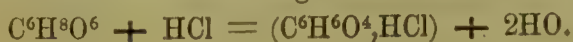
Bei der Verbindung mit einer Säure trennt sich sowohl von dieser, als auch vom Glycerin Hydratwasser und beide gleichmässig entwässerten Stoffe vereinigen sich zum neutralen Glycerid. Die Glyceride gehören drei verschiedenen Reihen an. Die erste Reihe enthält auf 1 Aequivalent Glycerin 1 Aequivalent Säure und entsteht aus den Hydraten der Basis und

Säure unter Ausscheidung von je einem Aequivalente, zusammen also von 2 Aequivalenten Wasser, z. B. Monostearin oder einfach stearinsaures Glycerin = $C^6H^7O^5,C^{36}H^{35}O^3$ entsteht nach der Gleichung:



$$C^6H^8O^6 + C^{36}H^{36}O^4 = (C^6H^7O^5,C^{36}H^{35}O^3) + 2HO$$

und Monochlorhydrin oder einfach salzsaures Glycerin = $C^6H^6O^4,HCl$ entsteht nach der Gleichung:



$$C^6H^8O^6 + HCl = (C^6H^6O^4,HCl) + 2HO.$$

Die zweite Reihe der Glyceride enthält auf 1 Aequivalent Glycerin 2 Aequivalente Säure und entsteht aus den Hydraten der Basis und Säure unter Ausscheidung von zusammen 2 oder 4 Aequivalenten Wasser.

Z. B. Dibutyrin oder zweifach buttersaures Glycerin = $C^6H^7O^5$, $C^8H^7O^3 + C^8H^8O^4$ entsteht aus $C^6H^8O^6 + 2C^8H^8O^4 - 2HO$.

Diacetin oder zweifach essigsaures Glycerin = $C^6H^6O^4$, $2C^4H^3O^3$ entsteht aus $(C^6H^8O^6 + 2C^4H^4O^4) - 4HO$.

Dichlorhydrin oder zweifach salzsaures Glycerin = $C^6H^4O^2$ 2HCl entsteht aus $C^6H^8O^6 + 2HCl - 4HO$.

Benzochlorhydrin oder benzoësalzsaures Glycerin = $C^6H^5O^3$, $C^{14}H^5O^3,HCl$ entsteht aus $C^6H^8O^6 + C^{14}H^6O^4 + HCl - 4HO$.

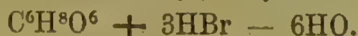
Eine ähnliche Verbindung geht das Glycerin mit 2 Aeq. Aether C^4H^5O ein, nämlich: Diäthylin oder zweifach Aethyloxyd-Glycerin = $C^6H^6O^4,2C^4H^5O$ entstanden aus $C^6H^8O^6 + 2C^4H^6O^2 - 4HO$.

Die dritte Reihe der Glyceride enthält auf 1 Aequivalent Glycerin drei Aequivalente Säure und entsteht aus den Hydraten der Basis und der Säure unter Abscheidung von je 3 Aequivalenten, in Summe von 6 Aequivalenten Wasser. Z. B. Triacetin oder dreifach essigsaures Glycerin = $C^6H^5O^3$, $3C^4H^3O^3$ entsteht aus $C^6H^8O^6 + 3C^4H^4O^4 - 6HO$.

Triolein oder dreifach ölsaures Glycerin = $C^6H^5O^3,3C^{36}H^{33}O^3$ entsteht aus $C^6H^8O^6 + 3C^{36}H^{34}O^4 - 6HO$.

Tristearin oder dreifach stearinsaures Glycerin, gemeines Stearin = $C^6H^5O^3$, $3C^{36}H^{35}O^3$ entsteht aus $C^6H^8O^6 + 3C^{36}H^{36}O^4 - 6HO$.

Tribromhydrin oder dreifach bromwasserstoffsaures Glycerin = $C^6H^2,H^3Br^3 = C^6H^5Br^3$ (= Tribromallyl, Allyltribromid) entsteht aus

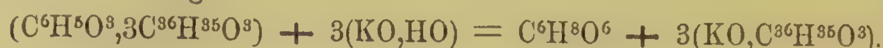


$$C^6H^8O^6 + 3HBr - 6HO.$$

Das dreisäurige Glycerin verhält sich also zu dem einsäurigen Alkohol, wie die dreibasische Phosphorsäure zu der einbasischen Salpetersäure (Berthelot).

Die natürlichen fetten Oele und Talge gehören, so weit bekannt, zu der dritten Reihe von Glyceriden. Bei ihrer Verseifung muss sonach das Glyceryloxyd $C^6H^5O^3$ drei Aequivalente Wasser aufnehmen, um als Glycerin $C^6H^8O^6$ frei zu werden, die 3 Aequivalente fetter Säure hingegen,

nehmen 3 Aequivalente Alkali auf und es entstehen so aus einem Aequivalent neutralen Fettes 3 Aequivalente Seife auf 1 Aequivalent Glycerin. Z. B. bei der Stearinverseifung:



$$(C^6H^5O^3,3C^{36}H^{35}O^3) + 3(KO,HO) = C^6H^8O^6 + 3(KO,C^{36}H^{35}O^3).$$

Scheidet man dann aus dem talgsauren Kali durch verdünnte Säure, z. B. durch verdünnte Schwefelsäure die fette Säure ab, so nimmt sie Wasser auf und erscheint als Säurehydrat:



$$3(KO,C^{36}H^{35}O^3) + 3(HO,SO^3) = 3(KO,SO^3) + 3(HO,C^{36}H^{35}O^3).$$

Nicht blos mit einer Säure, sondern auch mit zwei, ja sogar mit drei Säuren kann sich ein Aequivalent Glycerin zu einem complexen Glycerid verbinden; so kennt man z. B. ein

Acetodichlorhydrin = $C^6H^3O,C^4H^3O^3,H^2Cl^2$ entstanden aus $C^6H^8O^6 + C^4H^4O^4 + 2HCl - 6HO$, ferner ein

Diacetomonochlorhydrin = $(C^6H^4O^2,2C^4H^3O^3,HCl)$ entstanden aus $C^6H^8O^6 + 2C^4H^4O^4 + HCl - 6HO$ und ein

Acetochlorhydrin = $(C^6H^5O^3,C^4H^3O^3,HCl)$ entstanden aus $C^6H^8O^6 + C^4H^4O^4 + HCl - 4HO$.

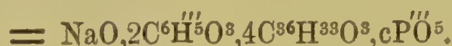
Zu den complicirtesten Glyceriden gehören die drei Folgenden:

Acetochlorhydrobromhydrin = $(C^6H^3O,C^4H^3O^3,HBr,HCl)$ entstanden aus $C^6H^8O^6 + C^4H^4O^4 + HBr + HCl - 6HO$

Dibutyrosulfurin = $(C^6H^5O^3,2C^8H^7O^3,SO^3)$ entstanden aus $C^6H^8O^6 + 2C^8H^8O^4 + HO,SO^3 - 6HO$, endlich

die klebrige Substanz des Gehirns und Eigelbs von Gobley; sie ist nach Berthelot und de Luca eine natürliche Seife, nämlich:

Glyceroleophosphorsaures Natron



$$= NaO,2C^6\overset{'''}{H}{}^5O^3,4C^{36}H^{33}O^3,c\overset{'''}{P}O^5.$$

In dieser Verbindung sättigen die 4 Aequivalente Oelsäure + den 3 Aequivalenten Säure, welche durch cPO^5 (dreibasisch) ausgedrückt werden, also zusammen 7 Aequivalente Säure die 6 Aequivalente Basis, ausgedrückt durch 2mal $C^6H^5O^3$ (dreisäurig) plus dem Aequivalent NaO, zusammen also 7 Aequivalente Basis.

Aus der grossen Zahl der schon untersuchten Glycerinverbindungen folgen hier einige der wichtigsten:

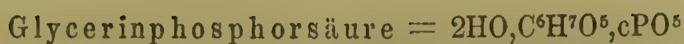
Glycerinschwefelsäure oder saures schwefelsaures Glyceryloxyd = $HO,C^6H^7O^5,S^2O^6$.

Entsteht bei'm Vermischen von 1 Theil Glycerin mit 2 Theilen Schwefelsäurehydrat. Mit Wasser verdünnt, mit Kalkmilch gesättigt, vom abgeschiedenen Gyps getrennt, erhält man eine Lösung von glycerin-schwefelsaurem Kalk, aus welchem der letztere durch Oxalsäure gefällt wird.

Die Glycerinschwefelsäure ist eine farblose saure Flüssigkeit, ein Syrup, der bei'm Abdampfen in Schwefelsäure und Glycerin zerfällt.

Glycerinschwefelsaurer Kalk = $CaO,C^6H^7O^5,S^2O^6$

bildet im Wasser lösliche bitter schmeckende Nadeln, die bei'm Kochen ihrer wässrigen Lösung in Glycerin, Schwefelsäure und Gyps zerfallen.

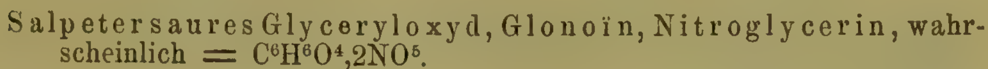

Glycerinphosphorsäure = $2HO,C^6H^7O^5,cPO^5$

entsteht bei'm Mischen syrupartiger Phosphorsäure mit Glycerin und Erwärmung. Zerfällt mit Wasser verdünnt und erwärmt in Glycerin und Phosphorsäure.


Glycerinphosphorsaurer Kalk = $2CaO,C^6H^7O^5,cPO^5$

bildet perlglänzende Blättchen, leichter löslich in kaltem als in siedendem Wasser.

Die Glycerinphosphorsäure findet sich im Eigelb, im Gehirn, im Fleisch.


Salpetersaures Glyceryloxyd, Glonoïn, Nitroglycerin, wahrscheinlich = $C^6H^6O^4,2NO^5$.

Man lässt reines Glycerin zu einer kalt gehaltenen Mischung aus einem Volumen concentrirter Salpetersäure von 1,52 spec. Gewicht und 2 Volumen Schwefelsäure tröpfeln und giesst das Gemisch in Wasser; das Glonoïn fällt ölartig nieder. 4 Theile Glycerin geben 5 Theile Glonoïn.

Es ist blassgelb, geruchlos, von süssem, gewürzhaft scharfen Geschmack, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Spec. Gewicht = 1,596 (Liebe). Zersetzt sich rasch, schon bei'm Trocknen im leeren Raume und verpufft heftig bei'm Erhitzen und durch den Schlag.

Innerlich gebraucht verursacht es Kopfschmerzen. Als homöopathisches Mittel angewendet.

Die Verbindungen der flüchtigen fetten Säuren mit Glycerin werden nach Berthelot dargestellt durch längeres Erhitzen des Säurehydrats mit Glycerin in verschlossenen Gefässen, Vermischen des erkalteten Produkts mit kohlensaurem Kali, um unverbundene Säure zurück zu halten, Ausziehen mit Aether, worin sich alle Glyceride der fetten Säuren, d. h. die wieder hergestellten fetten Oele und Talge leicht lösen und bei Verdunstung des Aethers hinterbleiben.

Acetin = $C^6H^7O^5,C^4H^3O^3$, eine ätherisch riechende Flüssigkeit von 1,20 specifischem Gewicht, mischbar mit wenig Wasser, mit mehr Wasser sich trübend.


Acetidin = $C^6H^6O^4,C^4H^3O^3$, Diacetin = $C^6H^4O^4,2C^4H^3O^3$ und

Triacetin = $C^6H^5O^3,3C^4H^3O^3$; letzteres ist eine neutrale riechende Flüssigkeit von 1,174 spec. Gew., unlöslich in Wasser, löslich in wässrigem Weingeist, bei 268° C. siedend. Im Spindelbaumöl (von Evonymus europaeus) kommt ein Acetin vor.

Monobutyrin = $C^6H^7O^5,C^8H^7O^3$ ist eine ölartige, bitter und aromatisch schmeckende Flüssigkeit von 1,088 spec. Gew., mit wenig Wasser mischbar, mit mehr Wasser sich trübend.

Dibutyrin = $C^6H^7O^5,C^8H^7O^3 + C^8H^8O^4$ ist ölartig, von 1,081 spec. Gew., bei 300° C. siedend, im Wasser etwas löslich.

Butyridin = $C^6H^6O^4,C^8H^7O^3$ ist ein dickes Oel von unangenehmem Geruch und 1,084 spec Gew., in wässrigem kohlensauren Natron erheblich löslich.

Tributyrin = $C^6H^5O^3,3C^8H^7O^3$, ist neutral, ölartig, riechend. Spec. Gew. = 1,056 bei 8° C.

Monovalerin = $C^6H^7O^5,C^{10}H^9O^3$ und Divalerin = $C^6H^7O^5,C^{10}H^9O^3 + C^{10}H^{10}O^4$, sind ölige Flüssigkeiten, specifisch schwerer als Wasser.

Trivalerin = $C^6H^7O^5,3C^{10}H^9O^3$ ist ein neutrales Oel von unangenehmem Geruch, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Capronsäure-Caprylsäure- und Caprinsäure-Glyceride finden sich in der Butter und dem Cocosnussöl.

Trilaurin oder Laurostearin = $C^6H^5O^3,3C^{24}H^{23}O^3$ findet sich im Fett der Lorbeeren und Pichurimbohnen. Weisse Nadeln, bei 44—46° C. schmelzend; erstarren bei 23° C. zu einer zerreiblichen Masse. Löslich in kochendem Alkohol.

Trimyristin = $C^6H^5O^3,3C^{28}H^{27}O^3$ ist in der Muskatbutter vorhanden. Weisse Krystalle bei 31° C. schmelzend. wenig löslich in kochendem Alkohol, leicht löslich in Aether.

Monopalmitin = $C^6H^7O^5,C^{32}H^{31}O^3$ schmilzt bei 58° C. und erstarrt bei 45° C.

Dipalmitin = $C^6H^6O^4,2C^{32}H^{31}O^3$ schmilzt bei 59° C. und erstarrt bei 46° C.

Tripalmitin = $C^6H^5O^3,3C^{32}H^{31}O^3$ besitzt 3 Schmelzpunkte, nämlich 46°, 61°,7 und 62°,8 C. und erstarrt bei 45°,5 C. Findet sich in den meisten Fetten und wurde auch künstlich aus Glycerin und Palmitinsäure dargestellt.

Aus Palmöl gewinnt man es durch Auskochen des festen Theiles desselben mit Alkohol und Umkrystallisiren des darin Unlöslichen aus Aether. Bildet weisse zerreibliche Kryställchen.

Monostearin = $C^6H^7O^5,C^{36}H^{35}O^3$ bildet sich, wenn gleiche Mengen Stearinsäure und Glycerin 24 Stunden lang in zugeschmolzener Glasröhre auf 200° C. erhitzt werden. Das Monostearin schwimmt als Fettschicht auf dem unverbundenen Glycerin; durch Erhitzen mit Kalkhydrat bindet man die noch unverbundene Stearinsäure an CaO; Aether löst aus dem Gemenge das Monostearin auf und hinterlässt es bei'm Verdunsten. Es kryst. in zu Körnern gruppirten Nadeln, schmilzt bei 61° C. und erstarrt bei 60° C. Liefert bei der Verseifung wieder Stearinsäure und Glycerin.

Distearin = $C^6H^7O^5, C^{36}H^{35}O^3 + C^{36}H^{36}O^4$ bildet sich, wenn gleiche Mengen Glycerin und Stearinsäure fünfmal 24 Stunden lang auf 100° C. erhitzt werden. Ein in schiefwinkligen Blättchen krystallisirender Talg, der bei 58° C. schmilzt und bei 55° C. erstarrt.

Dieselbe Verbindung entsteht:
- nach 7stündigem Erhitzen desselben Gemenges bei 275° C., oder
- bei'm Erhitzen von 1 Theil Monostearin mit 3 Theilen Stearinsäure auf 270° C., oder
- nach 22stündigem Erhitzen des natürlichen Stearins mit überschüssigem Glycerin bei 200° C. (Berthelot).

Tristearin = $C^6H^5O^3,3C^{36}H^{35}O^3 = C^{114}H^{110}O^{12}$ ist identisch mit dem natürlichen Stearin. Es wird künstlich erzeugt durch mehrstündiges Er-

hitzen von Monostearin mit der 15—20fachen Gewichtsmenge Stearinsäure auf 270° C. und Reinigung wie bei Monostearin angegeben. Das Stearin kommt in den meisten Talgarten vor und in um so grösserer Menge, je härter der Talg. Es krystallisirt in zerreiblichen Blättchen. Schmilzt bei 64°,2 C. (Duffy). Nach Heintz zeigt es 2 Schmelzpunkte, nämlich 55° C. und 71°,6 C. Bei'm Erkalten erstarrt es zu einer wachsähnlichen Masse.

Monoleïn = $C^6H^7O^5,C^{36}H^{33}O^3$ ist ein fettes Oel von 0,947 spec. Gew. bei 15° C. erstarrend.

Dioleïn = $C^6H^7O^5,C^{36}H^{33}O^3 + C^{36}H^{34}O^4$ ist ölig, von 0,921 spec. Gew. bei 21° C.; es beginnt bei 15° C. zu krystallisiren.

Trioleïn = $C^6H^5O^3,3C^{36}H^{33}O^3$ wurde von Berthelot dargestellt durch Erhitzen gleicher Theile Oelsäurehydrat und Glycerin bei 200° C. in zugeschmolzener Glasröhre, Mischen des öligen Produkts mit dem 15—20fachen Gewicht Oelsäure und 4stündiges Erhitzen auf 240° C. Die überschüssige Oelsäure wurde an Kalk gebunden, aus dem Gemisch das Trioleïn mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung mittelst Thierkohle entfärbt und aus der klar filtrirten Lösung durch Zumischen des 10fachen Volums Weingeist das Trioleïn gefällt.

Dasselbe erscheint als eine farblose neutrale ölige Flüssigkeit von der Zusammensetzung und den Eigenschaften des von Chevreul analysirten aus Thierfetten abgeschiedenen Oleïns. Es zerlegt sich bei 100° C. mit Bleioxyd behandelt langsam in Glycerin und Oelsäure, die sich mit Bleioxyd verbindet. Das spec. Gew. des Oleïns ist 0,90—0,92. Bei der trockenen Destillation gibt es Acroleïn und Sebacylsäure.

Da es schwieriger als die übrigen Glyceride der Fettsäuren verseift wird, so lässt es sich aus Pflanzenölen vom Stearin oder Palmitin dadurch trennen, dass man diese Oele gelinde mit concentrirter Kalilauge erwärmt und das noch unveränderte Oleïn von der alkalischen Lauge abgiesst.

Elaidin entsteht bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Oleïn (z. B. auf Olivenöl). Stearinartig, bei 32° C. schmelzend, leicht löslich in Aether.

Ricinelaidin = $C^6H^5O^3,3C^{36}H^{33}O^5$ bildet sich bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Ricinusöl. Körnig, schmilzt bei 43° C. (Playfair).

Anwendung des Glycerins. Zwei wichtige Eigenschaften des Glycerins, die es zu zahlreichen Verwendungen tauglich machen sind, dass es weder bei niedriger Temperatur gefriert, noch mit den Wasserdämpfen sich in einigermassen beträchtlicher Menge verflüchtigt.

Es dient deshalb zur Füllung von Gasometern, zu Maschinenschmiere, als Zusatz zu Papierzeug, Copirtinte, Modellirthon, Kautaback, Senf, Chocolade, zu Collodium, Buchdruckerwalzen; man präparirt ungegerbte Häute damit; es verhindert die Fäulniss des Eiweisses und der Fleischwaaren.

Glycerin ist das beste Mittel, um rauhe Haut geschmeidig zu machen.

Es löst bei 45—50° R. Gummi arabicum, die Lösung ist haltbar (Dammer).

Das Glycerin dient auch zur Auflösung von Arzneistoffen, um sie besser anwenden zu können (Linimentum Glycerini, Unguentum Glycerini).

Prüfung. Das Glycerin muss farblos, geruchlos, syrupdick sein, von rein süssem Geschmack, vollständig flüchtig, ohne Salzrückstand zu lassen, mit Wasser und Alkohol sich ohne Trübung mischen, darf an Aether bei'm Schütteln nichts Fettes abgeben, durch Schwefelwasserstoff sich nicht verändern und durch oxalsaures Kali sich nicht trüben.


Glycerinsäure = $C^6H^6O^8$ = $HO,C^6H^5O^7$. Aequivalent = 106.

Entsteht bei Einwirkung von Salpetersäure auf Glycerin (Debus und Sokoloff).

Ein dicker gelblicher angenehm sauer schmeckender Syrup; nach dem Erhitzen auf 140° C. bräunlich zähe, dem arabischen Gummi ähnlich. Löslich im Wasser und Weingeist, unlöslich im Aether.

Saures glycerinsaures Kali = $KO,C^6H^5O^7 + HO,C^6H^5O^7$ erscheint in leicht löslichen Kryställchen.


Glycerinsaurer Kalk = $CaO,C^6H^5O^7 + 2HO$.

Concentrisch gruppirte Prismen, leicht löslich im Wasser. Riecht erhitzt nach angebranntem Zucker.

Glycerinsaures Zinkoxyd = $ZnO,C^6H^5O^7 + 2HO$. Leicht löslich im Wasser. Mit Kalihydrat erhitzt, zerlegt sich die Glycerinsäure unter H-gas-Entwickelung in Milchsäure, Oxalsäure, Ameisensäure und Wasser. Bei der trockenen Destillation liefert sie Brenztraubensäure $C^6H^4O^6$ und Brenzweinsäure $C^{10}H^8O^8$. Bei der reducirenden Einwirkung des HJ auf Glycerinsäure entsteht Jodpropionsäure, aus welcher Hydracrylsäure $C^{24}H^{22}O^{22}$ und Milchsäure $C^6H^6O^6$ hergestellt werden können (Moldenhauer).


Glyceramin = $C^6H^9NO^4$. Aequivalent = 91.

Flüssige, im Wasser lösliche Basis, die durch Einwirkung von H^3N auf Dibromhydrin $C^6H^4O^2,2HBr$ erzeugt wird (Berthelot und de Luca).

Allylverbindungen und Zugehöriges.

Geschichtliches. Die Arbeiten von Will und Wertheim über das Knoblauchöl und ätherische Senföl stellten die Existenz von Allylverbindungen fest; sie ergaben, dass das Knoblauchöl die Schwefel- und Sauerstoffverbindungen des Radicales C^6H^5 enthalte, das ätherische Senföl hingegen die Schwefelcyanverbindung des Allyls $= C^6H^5C^2NS^2$ sei. Das schon früher von Brandes entdeckte und benannte und von Redtenbacher genauer untersuchte Acroleïn (ein Zersetzungsprodukt des Glycerins) liess sich als der Aldehyd der Allylreihe betrachten und die daraus entstehende Acrylsäure als die einem damals noch unbekannten Allylalkohol entsprechende Säure. Die Untersuchungen von Berthelot und de Luca über die Zersetzung des Glycerins durch Jodphosphor lehrten das Jodpropylen C^6H^5J kennen, aus welchem die Genannten zuerst künstlich ätherisches Senföl darstellten. Reynolds, Cahours und A. W. Hofmann stellten aus den gasigen Zersetzungsprodukten des Fuselöls und der Baldriansäure durch Behandlung derselben mit Chlor und Brom die Verbindungen Chlorpropylen C^6H^5Cl und Brompropylen C^6H^5Br dar und erkannten diese Verbindungen als Allylchlorid und Allylbromid. Cahours und A. W. Hofmann stellten zuerst (1857) den Allylalkohol C^6H^5O,HO dar, den sie anfangs Acrylalkohol nannten, später aber ebenfalls mit dem allgemeinen gebräuchlichen Namen Allylalkohol bezeichneten.

Allylalkohol.

Syn.: Acrylalkohol, Allyloxydhydrat.

Formel $= C^6H^6O^2 = C^6H^5O,HO$. Aequivalent $= 58$.

Darstellung. Man bereitet sich Jodpropylen nach Berthelot und de Luca, wie bei'm Propylengas S. 198 angegeben wurde, darauf aus dem Jodpropylen C^6H^5J durch Einwirkung von trocknem oxalsauren Silberoxyd den oxalsauren Allyläther $= 2C^6H^5O,C^4O^6$.

Am besten fügt man beiden Verbindungen noch etwas wasserfreien Aether zu und lässt die Einwirkung in einem mit Wiederverdichtungsrohr versehenen Kolben in der Wärme vor sich gehen. Man filtrirt die ätherische Lösung, dampft im Wasserbade ein und erhält als Rückstand oxalsaures Allyloxyd, das man durch einfache Rectification reinigt. Es erscheint als schweres aromatisches Oel. Man leitet in dasselbe trocknes Ammoniakgas, wobei sich Oxamid $C^4O^4H^4N^2$ und Allylalkohol $C^6H^6O^2$ bilden. Man trennt die Flüssigkeit vom Festgewordenen und reinigt den flüssigen Allylalkohol von anhängendem Ammoniak durch eine Rectification über Eisenvitriol (Cahours und A. W. Hofmann).



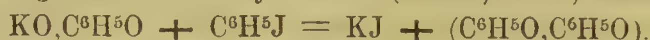
$$2C^6H^5O,C^4O^6 + 2H^3N = C^4O^4H^4N^2 + 2C^6H^6O^2.$$

Eigenschaften des Allylalkohols. Eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von stehendem, an den des ätherischen Senföls erinnernden Geruch und geistigem beissenden Geschmack; spec. Gew. geringer als das des Wassers. Siedet bei 103° C. Isomer mit Propylaldehyd, Propylal und Aceton, aber völlig verschieden von ihnen in seinen sämmtlichen Eigenschaften.

Löst sich im Wasser, Weingeist und Aether in allen Verhältnissen. Verbrennt mit stärker leuchtender Flamme als Alkohol.

Kalium entwickelt bei etwas erhöhter Temperatur aus Allylalkohol Wasserstoffgas und liefert eine gallertartige Masse von *Allyloxyd-Kali* = KO,C^6H^5O.

Behandelt man diese Gallertmasse mit Jodallyl, so setzt sich Jodkalium ab und die Flüssigkeit ist in *Allyläther* (C^6H^5O,C^6H^5O) verwandelt:



$$KO,C^6H^5O + C^6H^5J = KJ + (C^6H^5O,C^6H^5O).$$

Destillirt man den Allylalkohol mit *Chlorphosphor*, *Bromphosphor* oder *Jodphosphor*, so entstehen *Allylchlorid* C^6H^5Cl, *Allylbromid* C^6H^5Br und *Allyljodid* C^6H^5J, letzteres identisch mit Jodpropylen.

Der Allylalkohol löst sich ohne Färbung in *concentrirter Schwefelsäure* und liefert *Allyloxydschwefelsäure* HO,C^6H^5O,S^2O^6, welche mit Baryt, Strontian und Bleioxyd lösliche, krystallisirbare Salze gibt.

Wasserfreie Phosphorsäure entwickelt aus Allylalkohol bei gelinder Wärme ein farbloses Gas, welches mit stark leuchtender Flamme verbrennt. Dieses Gas ist *höchstwahrscheinlich Allylen* = C^6H^4.

Allylalkohol mit Aetzkali und Schwefelkohlenstoff behandelt, gibt einen in gelben Nadeln krystallisirenden Körper, *allylxanthonsaures Kali*.

Mit einem Gemisch aus 2fach chromsaurem Kali und concentrirter Schwefelsäure behandelt, oxydirt sich der *Allylalkohol* zu *Acroleïn* = *Allylaldehyd* $C^6H^4O^2$ und zu *Acrylsäure* = *Allylsäure* $C^6H^4O^4$.

Platinschwarz veranlasst dieselben Oxydationen.

Allyläther = (C^6H^5O,C^6H^5O).

Entsteht bei Einwirkung von Jodallyl auf Allyloxydkali. An Wasser gibt das Produkt der heftigen Reaction Jodkalium ab, und Allyläther scheidet sich ölförmig ab. Auch bei Einwirkung des Allyljodids auf Silberoxyd oder Quecksilberoxyd entsteht Allyläther.



$$2C^6H^5J + 2HgO = 2HgJ + (C^6H^5O,C^6H^5O).$$

Der Allyläther ist eine farblose, sehr bewegliche flüchtige Flüssigkeit, leichter als Wasser und völlig unlöslich darin; siedet bei 85° C. bis 87° C. Von Merrettiggeruch. Lässt man Jodallyl C^6H^5J auf *Methyloxydkali* KO,C^2H^3O, *Aethyloxydkali* KO,C^4H^5O, *Amyloxydkali* $KO,C^{10}H^{11}O$ und *Phenyloxydkali* $KO,C^{12}H^5O$ einwirken, so entstehen Jodkalium und *Methylallyläther* C^2H^3O,C^6H^5O, *Aethylallyläther* C^4H^5O,C^6H^5O, *Amylallyläther* $C^{10}H^{11}O,C^6H^5O$ und *Phenylallyläther* = $C^6H^5O,C^{12}H^5O$, sämmtlich neutrale ätherartige Flüssigkeiten.

Der *Aethylallyläther* C^4H^5O,C^6H^5O

ist farblos, sehr flüchtig, siedet bei 64° C. und riecht aromatisch, merrettigartig, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Triallylin = $3C^6H^5O,C^6H^5O^3$.

Entsteht bei Einwirkung des Kalihydrats auf ein Gemenge von Allyljodid mit Glycerin. Flüssigkeit von unangenehmen Umbelliferengeruch, löslich im Aether. Siedet bei 232° C.

Allylschwefelsaurer Baryt = BaO,C^6H^5O,S^2O^6

bildet glänzendweisse Krystallblättchen mit 33,11 Procent Barytgehalt.

Oxalsaures Allyloxyd = $2C^6H^5O,C^4O^6$.

Eine farblose, klare Flüssigkeit, dichter als Wasser, von aromatischem, dem des Oxaläthers ähnlichen Geruch. Siedet bei 207° C. Ammoniakalischer

Alkohol in ungenügender Menge auf Oxalsäureallyläther wirkend, erzeugt Allyloxamethan $= (C^6H^5O,C^2O^2,H^2N,C^2O^3)$ in prächtigen Krystallen. Ueberschüssiges Ammoniak zersetzt den Oxalsäureallyläther unter Bildung von Allylalkohol und Oxamid.

Essigsaurer Allyläther $= C^6H^5O,C^4H^3O^3$

wird durch Einwirkung des essigsauren Silberoxyds auf Allyljodid erhalten. Vom beigemengten Jodallyl befreit man ihn durch Rectification über essigsaures Silberoxyd.

Eine farblose Flüssigkeit, leichter als Wasser, von aromatischem, stechenden Geruch. Siedet bei 102—103° C. Kochende Kalilauge entzieht ihm die Essigsäure und regenerirt Allylalkohol.

Cyansaurer Allyläther $= C^6H^5O,C^2NO$

entsteht bei Einwirkung des cyansauren Silberoxyds auf Allyljodid bei gewöhnlicher Temperatur.

Eine farblose, klare Flüssigkeit von durchdringendem, zu Thränen reizenden Geruch; siedet bei 82° C. Mit Ammoniak behandelt, liefert er krystallisirbaren Allylharnstoff $= C^8H^8N^2O^2$, mit Aethylamin in Berührung, den Aethylallylharnstoff $= C^{12}H^{12}N^2O^2$. Mit Wasser erhitzt, bildet der Cyansäureallyläther Diallylharnstoff $C^{14}H^{12}N^2O^2$ = Sinapolin.

Mit concentrirter Kalilauge destillirt liefert der Cyansäureallyläther Allylamin $C^6H^5H^2N$, eine ölige flüchtige Basis. Auch ein Diallylamin, Triallylamin und ein Tetrallylammoniumjodid $= (C^6H^5)^4NJ$, letzteres bei Einwirkung von Ammoniak auf Allyljodid entstehend, sind bekannt.

Allyljodid, Allyljodür, Jodallyl oder Jodpropylen $= C^6H^5J$.

Wenn man in einer Retorte gleiche Theile Phosphorbijodid PJ^2 und Glycerin auf einander einwirken lässt und nach der ersten heftigen Reaction durch äussere Wärme die Wirkung beider Stoffe auf einander befördert, so erhält man als Hauptprodukt der Reaction im Destillate das tropfbarflüssige Jodpropylen C^6H^5J neben Wasser, es entweicht eine kleine Menge von Propylengas C^6H^6 und in der Retorte hinterbleiben: unzersetztes Glycerin mit phosphoriger Säure verbunden, eine kleine Menge einer jodhaltigen organischen Substanz und Spuren von rothem Phosphor.



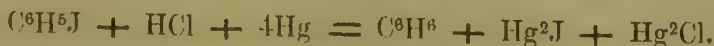
$$PJ^2 + 2(C^6H^8O^6) = C^6H^5J + HO + (C^6H^7O^5,PO^3) + J.$$

Das rohe Destillat rectificirt man und fängt das bei 101° C. übergehende reine Allyljodid für sich auf. (Vergl. S. 198 und 199.)

Das Allyljodid oder Jodpropylen ist eine farblose Flüssigkeit, von ätherischem, nebenbei lauchartigen Geruch, schmeckt anfangs süss und reizt das Zahnfleisch. Spec. Gew. = 1,789 bei 16° C.

Siedet bei 101° C. Färbt sich am Lichte und an der Luft rasch roth. Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt wird es verkohlt, unter Entwickelung kleiner Mengen von Propylengas. Bringt man zu verdünnter Schwefelsäure, welche Zink auflöst und also Wasserstoffgas entwickelt Jodpropylen, so erhält man ein Gasgemenge aus $^3/_4$ Vol. Wasserstoffgas und $^1/_4$ Vol. Propylengas.

Bei'm Zusammenbringen von Jodpropylen mit Wasser, Schwefelsäure und Quecksilber, oder auch mit concentrirter Salzsäure und Quecksilber entwickelt sich reichlich Propylengas (Allylwasserstoffgas $C^6H^5H = C^6H^6$). Man erhält so bis $^9/_{10}$ der berechneten Mengen Propylengas (Berthelot und de Luca).



$$C^6H^5J + HCl + 4Hg = C^6H^6 + Hg^2J + Hg^2Cl.$$

Allylsulfid, Schwefelallyl = (C^6H^5S,C^6H^5S).

Findet sich gemengt mit Allyloxyd (oder mit einem demselben zum wenigsten isomeren Oele) im ätherischen Knoblauchöl, aus den Zwiebeln von Allium sativum. 100 Pfund Knoblauch geben nur 3—4 Unzen ätherisches Knoblauchöl.

Ferner in den Blättern von Alliaria officinalis, deren Wurzeln Schwefelcyanallyl enthalten. Beide Allylverbindungen finden sich in den Samen und im Kraut von Thlaspi arvense, Iberis amara, in den Samen von Capsella Bursa pastoris, Raphanus Raphanistrum und Sysymbrium Nasturtium. Dieselben oder ähnliche Verbindungen finden sich in den ätherischen Oelen von Cochlearia Armoracia und C. Draba, Lepidium ruderale, sativum und campestre, Brassica Napus und Cheiranthus annuus, so wie im flüchtigen Oele der Asa foetida.

Darstellung. Aus dem Knoblauchöl erhält man das Schwefelallyl durch Rectification des rohen ätherischen Oels über etwas Kalium.

Aus dem ätherischen Senföl erhält man Schwefelallyl bei'm Erhitzen des Senföls mit Schwefelkalium auf 120° C.

Aus Allyljodid oder Jodpropylen erhält man Allylsulfid, indem man jenes tropfenweise in eine concentrirte Lösung von einfach Schwefelkalium KS im Alkohol fallen lässt; unter Erhitzung scheidet sich Jodkalium aus. Man fügt einen kleinen Ueberschuss von Schwefelkalium KS zu und verdünnt mit Wasser, wodurch Schwefelallyl in gelben Oeltropfen gefällt wird. Durch Rectification erhält man es farblos.

Eigenschaften. Das Schwefelallyl erscheint als ein farbloses klares Oel von starkem Knoblauchgeruch, stark lichtbrechend, leichter als Wasser und bei 140° C. siedend. In ammoniakalischer Lösung des salpetersauren Silberoxyds gibt es anfangs einen weissen Niederschlag, der sich aber bald durch Bildung von Schwefelsilber schwärzt, wobei Allyloxyd entsteht. Das Schwefelallyl enthält 28 Procent Schwefel.

Schwefelwasserstoff-Schwefelallyl = Allylmercaptan = $C^6H^6S^2$ = C^6H^5S,HS

entsteht bei Einwirkung von KS,HS auf Allyljodid.

Ein flüchtiges Oel von ätherischem Knoblauchgeruch, bei 90° C. siedend. Wirkt auf Quecksilberoxyd heftig ein; das Produkt krystallisirt aus alkohol. Lösung in perlglänzenden Schuppen (Allylquecksilbermercaptid).

Allylsulfocyanid, Schwefelcyanallyl oder Allylrhodanür = $C^6H^5C^2NS^2$ = $C^8H^5NS^2$.

Bildet den Hauptbestandtheil des ätherischen Senföls aus den Samen des schwarzen Senfs.

Darstellung des Oleum Sinapis aethereum.

Schwarzer Senfsamen wird gestossen, ohne Erwärmung ausgepresst, der Presskuchen gepulvert, mit kaltem Wasser zu einem Brei angerührt und in einem wohlverschlossenen Gefässe 12 Stunden lang damit macerirt. Alsdann setzt man dem Brei etwa 6mal so viel Wasser zu, als das Gewicht des Samens betragen hat und destillirt aus einer zinnernen oder einer verzinnten kupfernen Blase, so lange

mit dem Wasser noch Oel übergeht. Nachdem sich das Oel am Grunde des Wassers abgelagert hat, trennt man es davon auf eine gegen die Verdunstung desselben schützende Weise und bewahrt es in einem wohlverschlossenen Glase auf. 1 Pfund Senfsamen liefert ½ bis 1 Drachme ätherisches Oel von 1,030 bis 1,038 spec. Gew. (Pharm. d. K. Hannover, 1861).

Erklärung. Wird schwarzer Senfsamen durch Pressen möglichst von fettem Oel befreit, mit Wasser macerirt und dann destillirt, so entsteht aus der darin enthaltenen stickstoff- und schwefelhaltigen und an Kali gebundenen Myronsäure (die Formel dieses Kalisalzes ist nach H. Ludwig und W. Lange =



$$KO,C^{20}H^{19}NS^{4}O^{18} = KO,C^{12}H^{12}O^{12},C^{6}H^{5}C^{2}NS^{2},S^{2}O^{4},H^{2}O^{2};$$

H. Will und W. Körner geben demselben die Formel

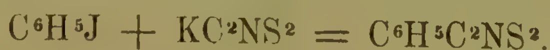


$$KO,HO,S^{2}O^{6} + C^{12}H^{12}O^{12} + C^{6}H^{5}C^{2}NS^{2})$$

durch Einwirkung eines ebenfalls im schwarzen Senfsamen enthaltenen eiweissartigen Gährungserregers, des Myrosyns, das ätherische Senföl, welches mit dem Wasser überdestillirt, während gährungsfähiger Zucker und schwefelsaures Kali als Nebenprodukte der Zersetzung des myronsauren Kalis im Rückstande bleiben, gemengt mit den übrigen Bestandtheilen des Senfsamens. Auch eine Abscheidung von Schwefel und Bildung von ölartigem, lauchartig riechenden Cyanallyl $C^{6}H^{5}C^{2}N$ beobachtet man bei dieser merkwürdigen Zersetzung; das Cyanallyl mengt sich dem Senföl bei. Da sein spec. Gew. nur 0,839 und sein Siedepunkt nur 119°,2 C. ist, so bewirkt es eine Erniedrigung des Siedepunkts und des spec. Gew. des rohen Senföls.

Die Reinigung des rohen Senföls geschieht durch Entwässerung mittelst Chlorcalcium und Rectification.

Künstliche Darstellung. Berthelot und de Luca stellten aus Glycerin durch Einwirkung von PJ^{2} Jodpropylen $C^{6}H^{5}J$ dar und erzeugten aus diesem durch Wechselzersetzung mit Schwefelcyankalium ätherisches Senföl:



$$C^{6}H^{5}J + KC^{2}NS^{2} = C^{6}H^{5}C^{2}NS^{2}.$$

Die Reaction lässt man in einem zugeschmolzenen Glaskolben vor sich gehen. Man wendet nahezu gleiche Aequivalente beider Substanzen an, unter Zusatz von ein wenig Wasser. Nachdem man die Mischung einige Stunden erwärmt hat, öffnet man den Kolben, giesst Wasser hinein und sieht ein ätherisches Oel sich abscheiden;

man trennt dasselbe von der wässrigen Flüssigkeit und destillirt. Die Temperatur steigt rasch von 100—150° C.

Das flüchtigere Produkt scheint etwas nebenbei gebildetes Knoblauchöl zu sein; das Hauptprodukt ist das nahe bei 150° C. siedende ätherische Senföl.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit von äusserst heftigem Senfgeruch, die Augen zu Thränen reizend und auf der Haut rasch Blasen ziehend. Spec. Gew. bei 15° C. = 1,010, Siedepunkt 148° C. Löst sich nur wenig im Wasser; im Weingeist und Aether nach jedem Verhältniss. Es enthält 32 Procent Schwefel und verbrennt unter Verbreitung des Geruchs der schwefligen Säure.

Mit Schwefelkalium erhitzt liefert es Rhodankalium und Schwefelallyl, d. i. Knoblauchöl (so wie umgekehrt Knoblauchöl über Rhodankalium destillirt wieder ätherisches Senföl gibt, während KS hinterbleibt). Senföl mit Natronhydratkalk längere Zeit auf 120° C. erhitzt, liefert Allyloxyd und Rhodannatrium.

Anwendung des Senföls. Mit Wasser gemischt (32 Th. Wasser auf 1 Theil Senföl) dient es zum Auflegen auf die Haut, zur Erregung von Röthe.

Löffelkrautöl hat gleiche Eigenschaften mit ätherischem Senföl. Sein spec. Gew. = 0,942 (O. Geiseler). Officinell ist die geistige Lösung des Oels, durch Destillation des frischen Löffelkrauts mit Weingeist erhalten, Spiritus Cochleariae.

Thiosinnamin oder Rhodallin, Allylsulfocarbamid = $C^8H^8N^2S^2$ = $C^2H^3(C^6H^5)N^2S^2$ = C^6H^5,C^2S^2,H^3N^2, Aequivalent = 116,

ist eine schwefelhaltige organische Basis, welche bei Einwirkung des Aetzammoniaks auf ätherisches Senföl entsteht. Krystallisirt in farblosen rhombischen Prismen, ist ohne Geruch, von bitterem Geschmack, schwer löslich im Wasser, löslich in Weingeist, schmilzt bei 74° C. und zersetzt sich bei 200° C.

Salzsaures Salz = $C^8H^8N^2S^2,HCl$; Platinverbindung = $C^8H^8N^2S^2,HCl + PtCl^2$, ein gelbrother Niederschlag.

Thiosinnamin-Quecksilberchlorid = $C^8H^8N^2S^2,4HgCl$,

ist ein weisser käsiger Niederschlag, welchen Sublimat in salzsaurem Thiosinnamin bewirkt. Thiosinnamin löst Chlorsilber in beträchtlicher Menge

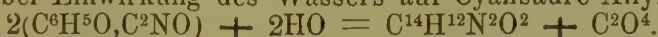
Mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, liefert es Sulfocyansäure. Zerlegt sich mit Quecksilberoxyd oder Bleioxyd unter Bildung von Schwefelmetall, Wasser und Sinnamin, eine sauerstoff- und schwefelfreie organische Basis.

Sinnamin = $C^8H^6N^2$, Aequivalent = 82.

Syn.: Allylcyanamid = C^6H^5,C^2N,HN. Krystallisirt in farblosen Prismen, ist ohne Geruch, schmeckt bitter, reagirt alkalisch, löst sich leicht im Wasser und fällt die Blei- und Kupfersalze. Nur das oxalsaure Sinnamin ist krystallisirbar.

Salzsaures Sinnamin-Platinchlorid = $C^6H^6N^2,HCl + PtCl^2$ ist ein gelber Niederschlag.

Sinapolin oder Diallylharnstoff = $C^{14}H^{12}N^2O^2 = C^2H^2(C^6H^5)^2N^2O^2 = (C^6H^5)^2,C^2O^2,H^2N^2$, Aequivalent = 140,
ist eine organische Basis, welche bei'm Erwärmen des Senföls mit Wasser und Bleioxyd entsteht, wobei PbS und CO^2 als Nebenprodukte auftreten. Bildet sich auch bei Einwirkung des Wassers auf Cyansäure-Allyläther.



$$2(C^6H^5O,C^2NO) + 2HO = C^{14}H^{12}N^2O^2 + C^2O^4.$$

Glänzende Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser, bei 100° C. schmelzend.

Allyl = (C^6H^5,C^6H^5), Aequivalent = 82.

Von Wurtz als Diallyl = $C^{12}H^{10}$ bezeichnet.

Aus Allyljodid scheidet Natrium das Allyl ab, unter Bildung von Jodnatrium. Eine sehr flüchtige Flüssigkeit, von eigenthümlichem ätherischen, durchdringenden Geruch, ähnlich dem des Merrettigs. Siedet bei 59° C. und brennt mit stark leuchtender Flamme.

Verbindet sich mit 2HJ zu $C^{12}H^{10} + 2HJ$, woraus ein Diallylhydrat $C^{12}H^{14}O^4$ erzeugt werden kann.

Bijodallyl = $C^6H^5J^2$ oder $(C^6H^5,C^6H^5)J^4$
entsteht bei'm Auflösen der 6—7fachen Menge von Jod im gelinde erwärmten Allyl. Fest, farblos, krystallinisch, vom Geruch des Jodäthylens, beinahe unlöslich in kaltem Aether. Schmilzt über 100° C. und zersetzt sich bei'm Erhitzen.

Mit rauchender Salzsäure und Quecksilber erhitzt, liefert es kein Gas.

Es ist noch nicht gelungen, das Bijodallyl in Allyljodid C^6H^5J zu verwandeln.

Allylen = C^6H^4, Aequivalent = 40.

Entwickelt sich bei Einwirkung von Aethyloxydnatron auf einfach gebromtes Propylen C^6H^5Br. Ein farbloses Gas von unangenehmem Geruch, mit stark russender Flamme verbrennend. Fällt Hg^2O-Salze dunkelgrau, AgO-Salze weiss und ammoniakalisches Cu^2Cl zeisiggelb. Dieser Niederschlag entwickelt mit HCl wieder gasförmiges Allylen (Sawitsch).

Ziemlich löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Gibt mit Brom direkt die öligen Verbindungen $C^6H^4Br^2$ und $C^6H^4Br^4$ (Oppenheim).

Durch Einwirkung von PCl^5 auf Aceton $C^6H^6O^2$ entsteht das zwischen 25° und 30° C. siedende gechlorte Propylen C^6H^5Cl; dieses liefert bei Behandlung mit Aethyloxydnatron ebenfalls Allylen (C. Friedel).

Acroleïn.

Syn.: Allylaldehyd, Acrylaldehyd, Aldehyd der Acrylsäure.

Formel = $C^6H^4O^2$. Aequivalent = 56.

Man erhält es durch trockne Destillation des Glycerins oder der Fette, für deren Destillationsprodukte der scharfe Dampf des Acroleïns charakteristisch ist.



$$C^6H^8O^6 - 4HO = C^6H^4O^2.$$

1 Theil syrupdickes Glycerin, 2 Theile feinzerriebenes saures schwefelsaures Kali und 2 Theile Quarzsand erhitzt man in einer Kochflasche, sammelt das Destillat in einer etwas Bleioxyd enthaltenden gutgekühlten Vorlage, rectificirt, entfernt durch Chlorcalcium die Feuchtigkeit, anhängende Säure durch Bleioxyd und rectificirt abermals, wobei der Apparat mit Kohlensäuregas erfüllt ist, um den Sauerstoff der Luft abzuhalten.

Auch durch Oxydation des Allylalkohols entsteht Acroleïn.

Das Acroleïn ist eine farblose, brennend schmeckende Flüssigkeit, leichter als Wasser, bei 52° C. siedend. Sein Dampf riecht unerträglich stechend und reitzt die Augen zu Thränen. Es brennt mit leuchtender Flamme, löst sich in 40 Theilen Wasser und noch leichter in Aether.

Die ätherische Acroleïnlösung gibt mit Ammoniak einen weissen, amorphen, geruchlosen, pulvrigen Niederschlag.

An der Luft geht das Acroleïn durch Sauerstoffaufnahme rasch in Acrylsäure über. Salpetersaures Silberoxyd wird durch Acroleïn reducirt, unter Bildung von Acrylsäure. Aetzende Alkalien verharzen das Acroleïn, wobei ein Zimmtgeruch bemerkbar wird. Bei'm Aufbewahren in verschlossenen Gefässen verwandelt sich das Acroleïn in das unlösliche flockige Dysacryl, oder in zähes Dysacrylharz. Acroleïn gibt mit salzsaurem Gas behandelt das krystallisirende salzsaure Acroleïn = $C^6H^4O^2,HCl$, unlöslich in Wasser, von ranzigem Geruch. Mit Kalihydrat erhitzt, liefert dasselbe Metacroleïn = $C^6H^4O^2$, welches in farblosen Nadeln krystallisirt, gewürzhaft schmeckt und riecht, bei 50° C. schmilzt, bei 45° C. erstarrt, unverändert mit Wasser destillirt und für sich erhitzt wieder in Acroleïn übergeht. Auch verdünnte Säuren führen das Metacroleïn wieder in Acroleïn zurück.

Acrylsäure = $C^6H^4O^4 = HO,C^6H^3O^3 = HO,C^6H^3O^2O$, Aeq. = 72,

entsteht durch Oxydation des Allylalkohols und des Acroleïns;

nach Beilstein auch durch Erhitzen des jodpropionsauren Bleioxyds $PbO,C^6H^4JO^3$ mit Wasser:



$$PbO,C^6H^4JO^3 = PbJ + C^6H^4O^4.$$

Die Jodpropionsäure erhält man durch Destillation der Glycerinsäure von 1,26 spec. Gew. mit Jodphosphor PJ^2 in Krystallen.

Darstellung. Man behandelt Acroleïn mit Silberoxyd, reinigt das entstandene acrylsaure Silberoxyd durch Krystallisation und zerlegt es durch wasserfreies Schwefelwasserstoffgas.

Die Acrylsäure ist eine farblose Flüssigkeit, die noch bei 0° C. flüssig bleibt, der Essigsäure ähnlich riecht, mit Wasser in jedem Verhältnisse sich mischt und durch schmelzendes Kalihydrat in Essigsäure und Ameisensäure zerlegt wird.



$$C^6H^4O^4 + 4HO = C^4H^4O^4 + C^2H^2O^4 + 2H.$$

Die acrylsauren Salze sind im Wasser leicht löslich, nur das Silbersalz $AgO,C^6H^3O^3$ ist darin schwer löslich; bei'm Aufbewahren ihrer Lösungen gehen sie leicht in essigsaure Salze über. Acrylsaures Silberoxyd bildet weisse Nadeln, die sich bei 100° C. rasch schwärzen.

IV. Butylalkohol und seine Abkömmlinge.

Geschichtliches. Die Buttersäure = $C^8H^8O^4$ wurde zwischen 1814 und 1818 von Chevreul, der ihr entsprechende Butylalkohol jedoch erst 1854 von Wurtz entdeckt.

Butylalkohol $C^8H^{10}O^2$ oder Butyloxydhydrat = C^8H^9O,HO, Aequivalent = 74,

findet sich, begleitet von Amylalkohol, im Fuselöl des Rübenbranntweins, besonders in solchem, dessen Siedepunkt zwischen 108 bis 114° C. liegt. Durch fractionirte Destillation gewinnt man daraus 1) Oel von 80 bis 105° C., 2) solches von 105—115° C. und 3) solches von 115—125° C. Siedepunkt.

Die erste Oelfraction wird durch Waschen mit Wasser vom Weingeist befreit, rectificirt, das bis 104° C. Uebergehende beseitigt und das in der Retorte Bleibende zu der zweiten Oelfraction gegeben.

Die dritte Oelfraction wird rectificirt, die zuerst übergehende Portion zum zweiten Oele gefügt und der Retortenrückstand (Amylalkohol) beseitigt.

Das zweite Oel sammt seinen Zusätzen aus dem ersten und dritten Oele wird 48 Stunden lang mit concentrirter Kalilauge gekocht, wobei man dafür sorgt, dass das Verflüchtigte abgekühlt und wieder in das Kochgefäss zurückgeleitet wird. Dann destillirt man, bringt das Destillat mit der Hälfte seines Gewichts frischem Aetzkalk in Berührung, destillirt nach 24stündiger Digestion und rectificirt. Das zwischen 108—110° C. Uebergehende ist Butylalkohol, den man vollständig rein gewinnt durch Umwandlung in Butyljodid, fractionirte Destillation desselben (Jodäthyl destillirt bei 73° C., Butyljodid bei 121° C. und Amyljodid bei 146° C.), Ueberführung durch essigsaures Silberoxyd in essigsaures Butyloxyd, Zerlegung desselben durch concentrirte Kalilauge und Entwässerung des abgeschiedenan Butylalkohols mit Aetzbaryt.

Eigenschaften des Butylalkohols. Farblose dünne Flüssigkeit, von weinigem und fuseligen Geruch. Spec. Gew. 0,803 bei 18°,5 C. Siedet bei 109° C. Entflammt sich leicht bei Annäherung eines brennenden Körpers und brennt mit leuchtender Flamme. Löst sich in 10 Theilen Wasser bei 18° C.; Chlorcalcium scheidet ihn daraus wieder ab. Natronkalk bei 250° C. damit beträpfelt, entwickelt H-gas und bildet Buttersäure, die mit den Alkalien verbunden bleibt.

Mit einem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure nach und nach bei guter Abkühlung gemischt, bildet er Butylätherschwefelsäure HO,C^8H^9O,S^2O^6.

Mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure oder mit Chlorzink erhitzt, liefert er Butylengas C^8H^8, in stärkerer Hitze andere Kohlenwasserstoffe.

Der Butyläther $= C^8H^9O,C^8H^9O$, ist eine lieblichriechende Flüssigkeit; ebenso der essigsaure Butyläther $= C^8H^9O,C^4H^3O^3$.

Das Butyljodid $= C^8H^9J$ erhält man durch Einwirkung von 15 Th. Jod und 1 Th. Phosphor auf 10 Th. Butylalkohol und Destillation. Es ist eine farblose, rasch braun werdende Flüssigkeit von 1,604 spec. Gew. bei 19° C. Siedet bei 121° C. Eine alkohol. Lösung desselben wird durch salpetersaures, kohlensaures und essigsaures Silberoxyd unter Fällung von Jodsilber und Bildung der entsprechenden Butyläther zerlegt. Kalium scheidet aus Butyljodid das Butyl $= C^8H^9,C^8H^9$ ab, eine bei 100° C. siedende, farblose, ölige Flüssigkeit von 0,706 spec. Gew. und schwachem Geruch. Als Nebenprodukte entstehen dabei Butylen $= C^8H^8$ und Butylwasserstoff C^8H^{10}.

Das basische Butylamin $= C^8H^9H^2N$ erhält man durch Einwirkung von weingeistiger Aetzkalilösung auf cyansaures Butyloxyd, das durch Destillation von cyansaurem Kali mit butylschwefelsaurem Kali erzeugt wurde. Das Butylamin ist eine ammoniakalisch-aromatische Flüssigkeit von 70° C. Siedepunkt.

Butaldehyd.

Syn.: Butylaldehyd, Butyraldehyd.

Formel — $C^8H^8O^2$. Aequivalent = 72.

Entsteht neben Acetaldehyd, Propylaldehyd, Bittermandelöl und flüchtigen fetten Säuren bei der Destillation von Albumin, Caseïn, Fibrin oder Thierleim mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure.

Man verfährt, wie bei der Darstellung des Propylaldehyds angegeben wurde; nachdem dieser zwischen 65—70° C. überdestillirt ist, erhält man bei

70 bis nahezu 100° C. vorzüglich Butyraldehyd, welcher sich wegen seiner geringen Löslichkeit in Wasser durch Schütteln damit vom Propylaldehyd trennen lässt. Durch Behandlung mit Ammoniak verwandelt man den Butaldehyd in Krystalle von Butaldehyd-Ammoniak = $H^3N,C^8H^8O^2 + 10HO$, die man dann mit Alaunlösung destillirt. Auf dem Wasser des Destillats schwimmt der Butylaldehyd, den man über CaCl entwässert (Guckelberger).

Wasserhelle Flüssigkeit von ätherartigem, etwas stechenden Geruch und brennendem Geschmack. Spec. Gew. 0,80 bei 15° C. Siedet zwischen 68 bis 75° C. Wird von Kali gebräunt und reducirt aus Silberoxyd metallisches, spiegelndes Silber, wobei der Butaldehyd in Buttersäure übergeht. Wird an der Luft rasch sauer durch Buttersäurebildung und gibt mit concentrirter Schwefelsäure eine dunkelrothe Lösung.

Buttersäure.

Syn.: Buttersäurehydrat, Butyroxydhydrat, Butyryloxydhydrat.

Formel = $C^8H^8O^4 = HO,C^8H^7O^3 = HO,C^8H^7O^2,O$. Aequivalent = 88.

Entdeckt zwischen 1814 und 1818 von Chevreul in der Butter der Kuh und änderer Säugethiere.

Vorkommen. In den Fetten der Milch findet sich neben anderen Glyceriden auch buttersaures Glycerin = Butyrin; der Geruch ranzig gewordener Butter rührt von durch Zersetzung des Butyrins frei gewordener Buttersäure her. Manche übelriechende Absonderungen des Thierkörpers enthalten Buttersäure, so mancher Schweiss.

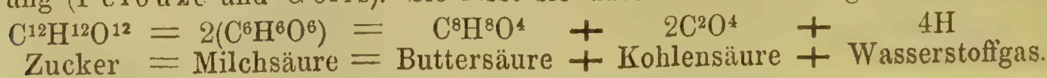
Scheerer fand sie in dem Fleische des Menschen und vieler Thiere. Tiedemann und Gmelin fanden sie zuweilen im Magensaft, Berzelius einmal im menschlichen Harn, Pelouze in der durch die Bauchdrüse mancher fleischfressenden Käfer, z. B. des Carabus auratus und C. niger abgesonderten übelriechenden Flüssigkeit.

Im Pflanzenreiche wurde Buttersäure nachgewiesen: durch Marchand in der sauer gewordenen Milch des Kuhbaums, durch Redtenbacher im Johannisbrot (den Früchten von Ceratonia Siliqua, welche mit verdünnter Schwefelsäure destillirt 0,6 Procent Buttersäure liefern), von Gorup-Besanez in alten Früchten von Sapindus Saponaria und Tamarindus indica und von A. Bechamp im Safte des Fruchtfleisches von Gingko biloba, wo sie neben Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Valeriansäure und Capronsäure auftritt.

Bildung. Buttersäure entsteht:

a) bei der Fäulniss reiner Proteïnstoffe; so zerfliesst das feuchte Fibrin im Sommer, bildet eiweissartige Substanz (Liebig) und buttersaures nebst essigsaurem Ammoniak (Wurtz); reines Caseïn liefert unter Wasser faulend buttersaures und baldriansaures Ammoniak (Iljenko); im stark riechenden Limburger Käse fanden Iljenko und Laskowsky buttersaures, valeriansaures, capronsaures, caprylsaures und caprinsaures Ammoniak;

b) bei der Gährung von Zucker, Dextrin, Stärkemehl oder milchsauren Salzen mit faulenden Proteïnstoffen an warmen Orten, bei der sogenannten Buttersäuregährung, welche meistens von Wasserstoffentwickelung begleitet ist. Die Buttersäuregährung folgt der Milchsäuregährung (Pelouze und Gélis). Sie lässt sie durch die Gleichung versinnlichen:



$$C^{12}H^{12}O^{12} = 2(C^6H^6O^6) = C^8H^8O^4 + 2C^2O^4 + 4H$$

Zucker = Milchsäure = Buttersäure + Kohlensäure + Wasserstoffgas.

Diabetischer Harn, sofern er Krümelzucker und Proteïnstoffe enthält, erleidet bei'm Aufbewahren die Buttersäuregährung; neben Buttersäure entstehen dabei auch Propionsäure und Essigsäure.

c) Bei der trocknen Destillation des Rüböls (Schneider) und des Tabacks, so bei'm Rauchen desselben (Zeise).

d) Mit Kalkkalihydrat auf 160—180° C. erhitzt, liefert das Fibrin buttersaures Ammoniak.

e) Mit Salpetersäure oxydirt, liefern viele organische Stoffe Buttersäure, so z. B. die Oelsäure (Redtenbacher) das Coniïn (Blyth) und das Maynasharz von einer Calophyllumart (Lewy).

f) Mit Braunstein und Schwefelsäure oder chromsauren Kali und Schwefelsäure destillirt, liefern Proteïnsubstanzen und Leim Buttersäure und andere flüchtige Säuren (Redtenbacher).

Abscheidung aus der Butter nach Redtenbacher und Lerch.

5 Pfund Kuhbutter werden mit der nöthigen Menge Kalilauge verseift, die Seife wird mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das Ganze mit Wasser verdünnt aus einer Kupferblase destillirt, wobei von Zeit zu Zeit frisches Wasser in die Blase gegossen wird; geht kein riechendes saures Wasser mehr über, so unterbricht man die Destillation, sättigt die Destillate mit Barytwasser, dampft sie bis auf etwa 10 Pfund Flüssigkeit ein, filtrirt heiss und lässt erkalten. Es krystallisirt ein Gemenge von caprinsaurem Baryt $BaO,C^{20}H^{19}O^{3}$ mit caprylsaurem $BaO,C^{16}H^{15}O^{3}$, von welchem durch Verdunstung und abermalige Krystallisation noch mehr erhalten wird. Löst man die Krystalle in wenig siedendem Wasser und lässt erkalten, so krystallisirt zuerst der schwer lösliche caprinsaure Baryt $BaO,C^{20}H^{19}O^{3}$ in mikroskopisch feinen Nadeln; später scheidet sich der leichter lösliche caprylsaure Baryt $BaO,C^{16}H^{15}O^{3}$ in Mohnsamen ähnlichen Körnchen aus. Die erste Mutterlauge beider Barytsalze enthält capronsauren und buttersauren Baryt; bei Concentration und Abkühlung krystallisirt zuerst der schwerer lösliche capronsaure Baryt $BaO,C^{12}H^{11}O^{3}$, zuletzt der buttersaure Baryt $BaO,C^{8}H^{7}O^{3}$. Statt der Buttersäure und Capronsäure erhält man zuweilen Vaccinsäure, deren Barytsalz $= 2BaO,C^{20}H^{18}O^{6} = BaO,C^{12}H^{11}O^{3} + BaO,C^{8}H^{7}O^{2}$ (Redtenbacher).

Aus dem buttersauren Baryt scheidet man die Buttersäure durch verdünnte Schwefelsäure.

Darstellung aus Zucker durch Gährung nach Bensch.

Das Gemisch aus 6 Pfund Rohrzucker, ½ Unze Weinsäure, 26 Pfund Wasser, 8 Pfund abgerahmter, geronnener, saurer Milch, 3 Pfund Kreide und 4 Unzen alten stinkenden Käse, welches Bensch zur Milchsäuregährung 8—10 Tage bei 30—35° C. in offenen Steinzeugtöpfen stehen lässt, liefert anstatt milchsauren Kalk buttersauren Kalk, wenn es im Ganzen 5 bis 6 Wochen bei einer Temperatur von nahezu 35° C. unter zeitweiliger Erneuerung des verdunsteten Wassers stehen bleibt, wobei es viel kohlensaures Gas und Wasserstoffgas entwickelt. Man mischt die gegohrene Masse mit ihrem gleichen Volumen Wasser, fügt eine Lösung von 8 Pfund kryst. kohlensauren Natron zu, filtrirt den gefällten kohlensauren Kalk ab, wäscht ihn aus, dampft das Flüssige auf 10 Pfund ein, vermischt nach und nach mit 10 Pfund einer mässig verdünnten Schwefelsäure (aus 5½ Pfund HO,SO^{3} und ebensoviel Wasser bereitet) und hebt die an die Oberfläche der Flüssigkeit gestiegene dunkelgefärbte ölartige Buttersäure mittelst Scheidetrichters ab. Die noch buttersäurehaltige Flüssigkeit unterwirft man der Destillation, welche hier ohne stossendes Kochen stattfindet, sättigt das Destillat mit kohlensaurem Natron, dampft ein, scheidet aus der concentrirten

Lauge durch mässig verdünnnte Schwefelsäure die Buttersäure ölig ab, wie oben und mischt sie mit der zuerst erhaltenen. Für jedes Pfund der so erhaltenen rohen Buttersäure fügt man 1 Unze concentrirter Schwefelsäure zu, um aus dem noch vorhandenen NaO,SO^3 saures Salz zu bilden, welches, da es schmilzt, bei der Destillation kein Stossen verursacht, wie das Glaubersalz thut, indem es sich trocken ausscheidet und rectificirt die Buttersäure aus der Glasretorte.

Zur Entfernung des Wassers sättigt man das Destillat mit geschmolzenem Chlorcalcium, welches neben Wasser auch vorhandene Essigsäure zurückhält und destillirt abermals. Die zuerst übergehende Buttersäure enthält noch etwas Wasser und Salzsäure, die später destillirende ist das reine Buttersäurehydrat $C^8H^8O^4 = HO,C^8H^8O^3$ und in der Retorte hinterbleibt bei'm Chlorcalcium etwas braungefärbte Buttersäure, nebst der etwa gebildeten kleinen Menge essigsauren Kalks. So erhält man aus 6 Pfund Rohrzucker gegen 28 Unzen reines Buttersäurehydrat (Bensch).

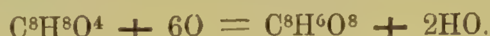
Eigenschaften. Die Buttersäure ist bei gewöhnlicher Temperatur ein wasserhelles dünnes Oel von durchdringendem Geruch nach ranziger Butter und Essigsäure, sehr stark saurem und stechenden, hinterher süsslichen Geschmack, wobei die Zunge weiss wird. Röthet stark Lacmus. Greift die Haut an, wie die stärksten Säuren. Erregt innerlich gegeben Magenentzündung. Unterhalb — 20° C. erstarrt sie zu wasserhellen, breiten Krystallblättchen. Spec. Gew. bei 15° C. = 0,963, bei 0° C. = 0,9886. Siedet bei 157° C. und 0,76 M. Barometerstand (Kopp), bei 164° C. (Pelouze und Gélis).

Die Buttersäure ist entzündlich und brennt mit bläulichweisser Flamme. Sie mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen. 1 Theil Wasser und 2 Theile Buttersäure geben eine Mischung von 1,003 spec. Gew. (Chevreul).

Nicht mischbar in allen Verhältnissen mit verdünnter Schhwefelsäure.

Leicht lösliche Salze scheiden sie aus ihrer wässrigen Lösung wieder ab. Bei Destillation aus lufthaltender Retorte erleidet die Buttersäure theilweise eine Zersetzung, wobei sich eine gewürzhaft riechende Substanz erzeugt (Chevreul).

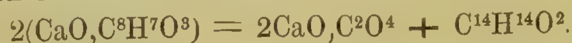
Auch bei Destillation mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt sich eine kleine Menge Buttersäure. Bei Behandlung mit Salpetersäure liefert die Buttersäure Bernsteinsäure.



$$C^8H^8O^4 + 6O = C^8H^6O^8 + 2HO.$$

Buttersäureanhydrid = $(C^8H^7O^3,C^8H^7O^3)$, Aequivalent = 158, durch Destillation von Phosphoroxychlorid über trockenes buttersaures Natron dargestellt, ist eine farblose Flüssigkeit von Geruch nach Buttersäure und Buttersäureäther, 0,978 spec. Gew. bei 12°,5 C. und 190° C. Siedepunkt. Schwimmt ölartig auf dem Wasser, nimmt nach und nach Wasser auf und löst sich als Hydrat darin (Gerhardt).

Buttersaure Salze sind trocken ohne Geruch, feucht riechen sie stark nach Butter. Sie sind krystallisirbar. Die buttersauren Alkalien und Erdalkalien geben bei der trockenen Destillation Butyron $C^{14}H^{14}O^2$, Butyral $C^8H^8O^2$, Kohlenwasserstoffe und kohlensaure Salze.



$$2(CaO,C^8H^7O^3) = 2CaO,C^2O^4 + C^{14}H^{14}O^2.$$

Buttersaures Ammoniumoxyd = $H^4NO,C^8H^7O^3$, bildet zerfliessliche Krystalle, die mit PO^5 destillirt öliges Butyronitril = C^8H^7N = Propylcyanid $C^6H^7C^2N$ liefern, das nach Bittermandelöl riecht.

Buttersaures Kali = $KO,C^8H^7O^3$.
Zerfliessliche Krystalle von butterartigem, süsslichen Geschmack, in 0,8 Th. Wasser von 15° C. löslich. Rotirt auf Wasser, wie viele andere buttersaure Salze.

Buttersaurer Baryt = $BaO,C^8H^7O^3 + 4HO$, aus kalter Lösung, = $BaO,C^8H^7O^3 + 2HO$ aus heisser Lösung krystallisirt, und = $BaO,C^8H^7O^3$ bei 100° C. getrocknet. Löslich in 2,77 Theilen Wasser von 10° C.

Buttersaurer Kalk = $CaO,C^8H^7O^3$ (bei 140° C. getrocknet). Feine Nadeln, in 5,7 Theilen Wasser von 15° C. löslich. Scheidet sich bei'm Erhitzen der Lösung so vollständig aus, dass die Flüssigkeit gesteht, worauf sie bei'm Erkalten wieder flüssig wird (Chevreul).

Buttersaure Talkerde = $MgO,C^8H^7O^3 + 5HO$
bildet Krystallblättchen.

Buttersaures Zinkoxyd = $ZnO,C^8H^7O^3$.
Weisse perlglänzende Blättchen, wenig löslich in Wasser; die Lösung verliert bei'm Abdampfen Buttersäure.

Buttersaures Eisenoxyd ist ein zäher rothbrauner Niederschlag, der in Eisenoxydlösungen durch buttersaures Ammoniak entsteht.

Buttersaures Bleioxyd = $PbO,C^8H^7O^3$
bildet feine Nadeln von Seidenglanz.

Basisches buttersaures Bleioxyd = $3PbO,C^8H^7O^3$.
Weisser Niederschlag, durch buttersaure Alkalien in Bleiessig hervorgebracht.

Buttersaures Silberoxyd = $AgO,C^8H^7O^3$.
Weisser käsiger Niederschlag oder weisse glänzende schuppige Kryställchen, in heissem Wasser löslich.

Butyron = $C^{14}H^{14}O^2 = C^8H^7(C^6H^7)O^2$. Seine Bildung siehe S. 232.
Wasserhelles Oel von angenehmem, gewürzigen Geruch und brennendem Geschmack, 0,83 spec. Gew., 144° C. Siedepunkt, unlöslich oder kaum löslich in Wasser.

Butylen.

Syn.: Butyren, Buten, Bute, Ditetryl, Faraday's Kohlenwasserstoff.

Formel = C^8H^8. Aequivalent = 56.

Faraday isolirte dasselbe 1825 aus dem Oelgase durch einen Druck von 30 Atmosphären, gleichzeitig mit Benzol $C^{12}H^6$ und einem Oel = $C^{12}H^8$.

Man erhält das Butylen auch aus Butylalkohol durch Erhitzung desselben mit Chlorzink, ferner durch Electrolyse des valerians. Kalis und aus dem Erythrit $C^8H^{10}O^8$ durch Einwirkung von HJ (de Luynes).

Eigenschaften. Unterhalb + 3° C. ein wasserhelles dünnes Oel, über 3° C. ein farbloses Gas von 1,993 spec. Gew. (Luft = 1,000), vom Wasser nur

wenig absorbirbar, leicht im Alkohol, am reichlichsten im Aether löslich. Mit Alkohol, dann mit Wasser verdünnt, lässt die ätherische Lösung das C^8H^8 als Gas entweichen. Leicht löslich in Eisessig, HO,SO^3 und HJ. Butylengas verbrennt mit glänzender, roth und blau gesäumter Flamme.

Mit Chlorgas verdichtet es sich rasch zu flüssigem Butylenchlorid $= C^8H^8Cl^2$, einem wasserhellen süsslich riechenden Oele. Butylenbromid $= C^8H^8Br^2$, dem Chlorid ähnlich, befindet sich unter den flüssigen Produkten der Einwirkung des Broms auf die Gase, welche bei'm Hindurchleiten des Amylalkohols durch glühende Porzellanröhren entstehen (Aethylen, Propylen, Butylen, Amylen). Butylenbromid $= C^8H^8Br^2$ siedet bei 158° C. (während Propylenbromid $C^6H^6Br^2$ bei 140° C., Aethylenbromid unterhalb dieser Temperatur siedet).

Butylwasserstoff $= C^8H^{10}$, Aequivalent = 58,

findet sich nach Cahours und Pelouze in den flüchtigsten Theilen des amerikanischen Steinöls. Es ist eine bei nur wenigen Graden über 0° siedende, leicht entzündliche Flüssigkeit.

Butylenglykol $= C^8H^{10}O^4 = C^8H^8O^2,2HO$, Aequivalent = 90.

Man erhält ihn nach Wurtz durch Erhitzung des essigsauren Butylenglykoläthers $C^8H^8O^2,2C^4H^3O^3$ mit Kalihydrat in einem Destillirapparate, wo der Butylenglykol überdestillirt, während essigsaures Kali hinterbleibt. Den essigsauren Butylenglykoläther gewinnt man hierzu durch Erhitzen einer Mischung von 62 Theilen Butylenbromid $C^8H^8Br^2$ mit 100 Theilen essigsauren Silberoxyds und etwas Eisessig, Ausziehen des Produkts mit Aether und Destillation, wo bei 140—210° C. der essigsaure Butylenglykoläther übergeht, der durch Rectification gereinigt, eine bei 200° C. siedende, neutrale, farblose, ölige Flüssigkeit darstellt, die nur in der Wärme schwach nach Essig riecht, in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether leicht löslich ist.

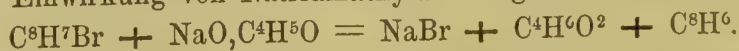
Der reine Butylenglykol ist eine farblose, dicke Flüssigkeit, ohne Geruch, von süssem, zugleich aromatischen Geschmack. Spec. Gew. = 1,048 bei 0° C. Siedet bei 183 bis 184° C. Löslich in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Aether (Aethylenglykol und Propylenglykol hingegen sind unlöslich im Aether). Bei gelinder Oxydation durch verdünnte Salpetersäure wird der Butylenglykol in Butylactinsäure $C^8H^8O^6$ und Oxalsäure verwandelt, bei kräftiger Oxydation nur in Oxalsäure. Aetznatron oder Aetzkali zerlegen den Butylenglykol in der Wärme unter Erzeugung von Oxalsäure. (Bernsteinsäure wird hierbei nicht gebildet.)

Butylactinsäure $= C^8H^8O^6 = HO,C^8H^7O^5 = 2HO,C^8H^6O^2,O^2$. Aeq. = 104.

Man erhält diese Säure nach Wurtz am reichlichsten durch gelindes Erwärmen von 14 Theilen Amylenglykol $C^{10}H^{12}O^4$ mit 30 Theilen Salpetersäurehydrat und 42 Theilen Wasser. Bei'm Verdunsten bleibt dieselbe als ein farbloser Syrup von saurem Geschmack zurück. Das Barytsalz $BaO,C^8H^7O^5$ ist unkrystallisirbar, löslich im Wasser und im verdünnten Weingeist, unlöslich in absolutem Alkohol.

Crotonylen $= C^8H^6$, Aequivalent = 54,

entsteht bei Einwirkung von Natriumäthylat auf gebromtes Butylen:



$$C^8H^7Br + NaO,C^4H^5O = NaBr + C^4H^6O^2 + C^8H^6.$$

Es ist unterhalb 15° C. flüssig und verflüchtigt sich rasch, wenn es nicht von Eis umgeben ist. Riecht stark, etwas lauchartig; siedet gegen 18° C. und destillirt zwischen 18 und 24° C. Gibt mit Brom die ölige Verbindung $C^8H^6Br^2$, bei 148—158° C. siedend und weisse Krystalle $C^8H^6Br^4$ (Caventou).

Crotonsäure = $C^8H^6O^4$ = HO,$C^8H^5O^3$, entsteht bei'm Erhitzen des Cyanallyls mit Kalilauge. Sie bildet farblose Nadeln und Tafeln, schmilzt bei 72° C. und verflüchtigt sich ohne Rückstand unter Buttersäuregeruch. (Siehe auch S. 285).

Ueber den Erythrit $C^8H^{10}O^8$ siehe später bei den Süssstoffen.

Bernsteinsäure.

Acidum succinicum. Acide succinique. Succinic acid.

Syn.: Bernsteinsalz. Sal succini. Flüchtiges Bernsteinsalz.

Formel. $C^8H^6O^8$ = 2HO,$C^8H^4O^6$ = 2HO,$C^8H^4O^4$,O^2 = 2HO, C^4H^4,C^4O^4,O^2. Aequivalent = 118.

Geschichtliches. Agricola erwähnt schon 1657 des Bernsteinsalzes; Barchusen, Boulduc und Boerhave erkannten dessen saure Natur. Dessaignes stellte 1860 zuerst aus Weinsäure und R. Schmitt aus Weinsäure und Aepfelsäure die Bernsteinsäure durch Reduction mittelst Jodwasserstoff dar.

Vorkommen. Schon fertig gebildet im Bernstein, und dem Pulver desselben durch kochendes Wasser oder Weingeist oder Aether entziehbar; im Harze einiger Nadelhölzer der Jetztzeit, in manchen Terpenthinsorten, in manchen Braunkohlen; in altem Oleum Cumini, im Safte von Lactuca virosa und Artemisia Absynthium. Im Thierorganismus in Balggeschwülsten, Echinococcusbälgen, Lebercysten, in der Thymusdrüse des Kalbs, in der Milz und Schilddrüse des Ochsen. Unter den Produkten der trocknen Destillation des Bernsteins.

Bildung:

1) Bei der Gährung der Kalksalze der Aepfelsäure, Maleïnsäure, Asparaginsäure, Fumarsäure und Aconitsäure (Dessaignes) und bei der Gährung des Asparagins (Piria) mit Wasser und faulem Käse oder Fibrin; auch der Stoff in Leguminosensamen, welcher sich während der Keimung in Asparagin verwandelt, liefert, mit Käse und Wasser gährend, Bernsteinsäure; ebenso Erbsenmehl, Mandelemulsion, Haselnüsse oder Eicheln, wenn sie mit Wasser und Kreide gähren (Dessaignes).

2) Bei oxydirender Einwirkung der Salpetersäure auf Bienenwachs, japanisches Wachs, Walrath, Stearinsäure, Palmitinsäure, Sebacylsäure, Buttersäure, Caprylalkohol, Paraffin und Bernsteinharz entsteht neben anderen Oxydationsprodukten auch Bernsteinsäure.

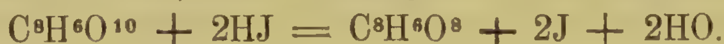
3) Als Nebenprodukte bei der Alkoholgährung entstehen Glycerin und Bernsteinsäure (Pasteur). Vergl. S. 99. Bei Einwirkung von Krappferment (Erythrozym) auf kalkhaltige Zuckerlösung entsteht durch Gährung neben Alkohol, Essigsäure und Ameisensäure auch etwas Bernsteinsäure (Schunk).

4) Man bringt in eine Röhre Jod und Phosphor in dem Verhältniss, dass sie bei ihrer Vereinigung PJ^2 bilden würden, trennt sie aber durch eine Schicht gepulverter Weinsäure, die wenigstens gleichviel beträgt, fügt ein wenig Wasser hinzu, schmilzt die Röhre zu und erhitzt mehre Tage lang im Wasserbade. Der Inhalt der Röhre, mit etwas Wasser verdünnt und abgedampft, gibt Bernsteinsäure in Krystallen, die mit C^2S^4 vom Jod befreit und durch Lösen in Aether gereinigt werden (Dessaignes).



$$2HO + C^8H^6O^{12} + 2PJ^2 = 2HO,C^8H^4O^6 + 2(PO^3 + HJ + J).$$

5) Sättigt man sehr concentrirte wässrige Jodwasserstoffsäure mit reiner Aepfelsäure $C^8H^6O^{10}$ und erhitzt die Mischung in verschlossener Glasröhre 6 bis 8 Stunden lang auf 130° C., so scheidet sich Jod aus, unter Bildung von Bernsteinsäure.



$$C^8H^6O^{10} + 2HJ = C^8H^6O^8 + 2J + 2HO.$$

Wendet man anstatt Aepfelsäure Weinsäure $C^8H^6O^{12}$ an, so darf man nicht höher als 120° C. erhitzen, weil sonst die Röhre durch Gasentwickelung zertrümmert werden würde. Auch hier entsteht Bernsteinsäure, die man aus Aether umkrystallisirt (R. Schmitt).



$$C^8H^6O^{12} + 4HJ = C^8H^6O^8 + 4J + 4HO.$$

7) Aus Cyanäthylen $C^4H^4(C^2N)^2$ nach Simpson (siehe bei Cyanäthylen S. 191).

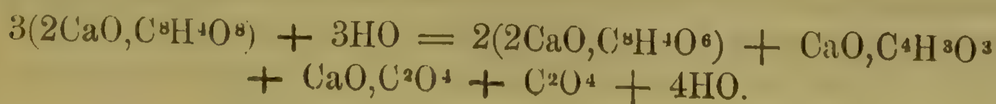
Darstellung:

1) Bernstein in Stücken wird entweder in beschlagenen gläsernen, oder kupfernen, mit einem Helme versehenen Destillirgefässen der trocknen Destillation aus dem Sandbade unterworfen. Man füllt das Destillirgefäss zur Hälfte mit Bernstein an, legt eine tubulirte Vorlage vor, welche mit einer in Wasser tauchenden gebogenen Röhre versehen ist, bringt den Bernstein zum Schmelzen und unterhält das Feuer so, dass der flüssige Bernstein kocht, aber die Masse nicht übersteigt. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, als noch Flüssigkeit übergeht. Die zugleich übergegangenen flüssigen und festen Produkte werden gemischt und mittelst eines nassen Filters die brenzlich-öligen Theile von der wässrigen Auflösung

getrennt; durch Verdunsten der letzteren erhält man die rohe Bernsteinsäure. Man löst dieselbe in destillirtem Wasser auf, filtrirt und dampft die Lösung so lange ab, als durch Abkühlen der Flüssigkeit noch Krystalle erhalten werden, die nicht zu gelb gefärbt sind. In diesem Zustande ist die Säure gewöhnlich zum medicinischen Gebrauche geeignet. Soll sie noch weiter gereinigt werden, so trocknet man die Krystalle und unterwirft sie der Sublimation aus einer Glasretorte, wobei anfangs bräunlich gefärbtes Wasser, später farblose Säure destillirt, die durch nochmaliges Auflösen in Wasser und Krystallisirenlassen gereinigt wird. Auch durch Behandlung mit Thierkohle wird sie gereinigt.

L. Bley erhielt aus 16 Unzen Bernstein 0,4 bis 0,85 Unzen Bernsteinsäure, 3 bis 4½ Unzen ätherisehes Bernsteinöl und 9 bis 10½ Unzen Bernsteincolophonium.

2) Es werden 3 Pfund roher äpfelsaurer Kalk, wie man ihn aus Vogelbeersaft erhält, mit 10 Pfund Wasser in einem steinzeugenen Topfe übergossen und dazu 4 Unzen fauler Käse, der vorher mit Wasser zerrieben wurde, gefügt. An einen 30 bis 40° C. warmen Ort hingestellt tritt in der Mischung sehr bald Gasentwickelung ein, welche 5—6 Tage anhält. Nach beendigter Gährung wird der körnige Absatz auf einem Seihetuche gesammelt, mit Wasser gewaschen, darauf mit so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt. Zu der Mischung fügt man nun noch eine der schon zugesetzten gleiche Menge verdünnter Schwefelsäure und erhält die Mischung so lange im Sieden, bis alle körnige Beschaffenheit des Salzes verschwunden ist. Der abgeschiedene Gyps wird getrennt und die saure Flüssigkeit durch Verdampfung concentrirt. Sie enthält freie Bernsteinsäure und sauren bernsteinsauren Kalk. Man fügt nach und nach kleine Mengen verdünnter Schwefelsäure hinzu, so lange noch ein Niederschlag von Gyps entsteht, entfernt diesen und concentrirt die Flüssigkeit; bei'm Erkalten krystallisirt gyps- und farbstoffhaltige Bernsteinsäure. Man entfärbt ihre wässrige Lösung durch Thierkohle und reinigt sie durch Lösen in Weingeist oder durch Sublimation vom anhängenden Gyps. So liefern 3 Pfund äpfelsaurer Kalk 15 bis 16 Unzen blendend weisse Bernsteinsäure (Liebig). Die Bildung derselben ergibt sich aus der Gleichung:



$$3(2CaO,C^8H^4O^8) + 3HO = 2(2CaO,C^8H^4O^6) + CaO,C^4H^3O^3 + CaO,C^2O^4 + C^2O^4 + 4HO.$$

Zuweilen entsteht statt der Bernsteinsäure Milchsäure, zuweilen viel Buttersäure.

Eigenschaften. Die aus Wasser krystallisirte Bernsteinsäure = $C^8H^6O^8$ = $2HO,C^8H^4O^6$ bildet wasserhelle Säulen des 2- und 1gliedrigen Systems; sie ist geruchlos, schmeckt sauer und warm und röthet Lacmus. (Die zum medicinischen Gebrauche dienende Bernsteinsäure enthält noch anhängendes ätherisches Bernsteinöl, dem sie ihre Färbung, ihren eigenen Geruch und ihren brenzlichen Geschmack verdankt). Spec. Gew. = 1,55. Sie schmilzt bei 180° C., siedet bei 235° C. und verdampft ohne allen Rückstand in weissen, scharfen, zum Husten reizenden Dämpfen. Sie löst sich in 24 Th. kalten Wassers, in 5 Th. Wasser von 16° C. und in 2,2 Th. siedenden Wassers, in 1,4 Th. siedenden höchst rectificirten Weingeists, ziemlich reichlich im Aether und in ätherischen Oelen.

Die bis zum Verdampfen erhitzte Bernsteinsäure sublimirt sich unter Entwickelung von Wasser in farblosen, seideglänzenden Nadeln = $C^8H^5O^7$ = $HO,C^8H^4O^6$ und geht bei öfters wiederholter Sublimation unter abermaligem Wasserverlust völlig in Bernsteinsäureanhydrid = $C^8H^4O^6$ über.

Die sublimirte Bernsteinsäure $HO,C^8H^4O^6$ schmilzt bei 160° C. und siedet bei 242° C.

Das Bernsteinsäureanhydrid = $C^8H^4O^6$ erhält man durch häufige (bis zehnmalige) Destillation der Bernsteinsäure, wobei jedesmal das abgeschiedene Wasser entfernt wird. Durch zweimalige Destillation der Bernsteinsäure über wasserfreie PO^5 gewinnt man das Anhydrid ebenfalls. Es bildet eine weisse krystallinische Masse, die bei 145° C. schmilzt, bei 250° C. siedet, sich leichter im Weingeist löst, als im Wasser und auch etwas im Aether löslich ist.

Sowohl das Anhydrid, als die sublimirte Säure $HO,C^8H^4O^6$ gehen in wässriger Lösung wieder in das Hydrat $C^8H^6O^8$ über.

Die Bernsteinsäure wird weder durch Chlor, noch durch eine Mischung von chlorsaurem Kali und Salzsäure, und auch nicht durch kochende Salpetersäure angegriffen; selbst nicht durch Chromsäure. Mit wasserfreier Schwefelsäure bildet sie die Sulfobernsteinsäure $3HO,C^8H^3O^5,S^2O^6 + 2HO$ (die in warzenförmigen Krystallen erscheint und mit Baryt ein schwer lösliches Salz = $3BaO,C^8H^3O^5,S^2O^6$ bildet, mithin dreibasisch ist.

Phosphorchlorid verwandelt die Bernsteinsäure zuerst in Anhydrid und dieses in Succinylchlorid $C^8H^4O^4Cl^2$, eine rauchende Flüssigkeit, die bei 0° C. zu tafelförmigen Krystallen erstarrt.

Im Ammoniakgas verwandelt sich das Bernsteinsäureanhydrid in Disuccinamid = $C^8H^5NO^4 + 2HO$, in rhombischen Tafeln krystallisirbar. Die Bernsteinsäure, mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt, gibt Essigsäure und mit Kalihydrat geschmolzen liefert sie Oxalsäure.

Prüfung. Die Bernsteinsäure ist mit Weinsäure, Weinstein, Borsäure, Oxalsäure, saurem oxalsauren Kali, Salmiak, Korksäure, u. s. w. verfälscht vorgekommen. Sie muss bei'm Erhitzen leicht schmelzen und sich ohne Kohle auszuscheiden vollständig verflüchtigen. Mit Kalilauge theilweise neutralisirt, darf sie keinen Weinstein fallen lassen und mit überschüssigem KO,HO vermischt kein Ammoniak entwickeln; sie muss sich leicht im Weingeist lösen.

Anwendung. Zur Bereitung des bernsteinsauren Ammoniaks und als Reagenz auf Eisenoxydsalze.

Bernsteinsaure Salze.

Bernsteinsaures Ammoniak.

a) Neutrales Salz = $2H^4NO,C^8H^4O^6$.

Sechsseitige Säulen, die ihr Ammoniak an der Luft leicht zur Hälfte verlieren und saures Salz hinterlassen.

b) Saures Salz = $H^4NO,HO,C^8H^4O^6$.

Prismen des 1- und 1gliedrigen Systems, lacmusröthend, von bitterem, scharfen und kühlenden Geschmack. Beide Salze sind leicht löslich in Wasser und Weingeist.

Bernsteinsaure Ammoniakflüssigkeit.

Liquor ammonii succinici.

Syn.: Ammoniacum succinicum solutum. Succinate d'ammoniaque liquide. Spiritus Cornu Cervi succinatus.

Geschichtliches. War schon im 17. Jahrhundert bekannt.

Darstellung. Eine bestimmte Menge noch empyreumatisches Oel enthaltende (officinelle) Bernsteinsäure, wird in 8 Th. destillirten

Wassers gelöst und die auf etwa 50° C. erwärmte Lösung mit Hirschhornsalz, Ammonium carbonicum pyrooleosum, vollständig gesättigt, die Lösung filtrirt und zum Gebrauche aufbewahrt.

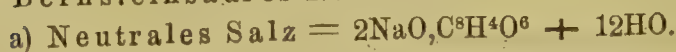
Eigenschaften. Diese Flüssigkeit ist frisch bereitet schwach weingelb gefärbt, wird mit der Zeit immer dunkler und enthält ausser dem reinen bernsteinsauren Ammoniak auch einen Antheil der ätherischen Oele, welche theils im officinellen Hirschhornsalze, theils in der officinellen Bernsteinsäure enthalten sind. Sie schmeckt salzig brenzlich, ist vollkommen zu verflüchtigen, wobei anfangs Wasser und später sublimirendes bernsteinsaures Ammoniak entweicht.

Prüfung. Eine gute bernsteinsaure Ammoniakflüssigkeit darf eben so wenig farblos, als zu dunkel gefärbt sein, muss sich vollkommen neutral gegen Reagenspapiere verhalten und darf bei'm Verdampfen keinen andern Rückstand, als eine etwas bräunliche Färbung im Löffel hinterlassen. Hierbei würde sich schon die Weinsäure durch den eigenthümlichen Geruch zu erkennen geben und noch deutlicher nachgewiesen werden, wenn die Flüssigkeit mit doppeltschwefelsaurem Kali versetzt, einen Niederschlag von Weinstein bildete. Mit Schwefelammonium versetzt darf sich darin kein Nieder schlag bilden. Mit Säuren darf sie nicht brausen, sonst enthält sie noch kohlensaures Ammoniak.

Anwendung. Man benutzt die bernsteinsaure Ammoniakflüssigkeit zum innerlichen Gebrauche für sich und Tropfen und Mixturen beigemischt.

Man erkennt den Ammoniakgehalt dieses Salzes durch Vermischen mit Aetzkali und den Gehalt an Bernsteinsäure an dem braunrothen Niederschlage, welchen Eisenoxydsalze in der völlig neutralen Lösung hervorbringen.

Bernsteinsaures Natron.



a) Neutrales Salz = $2NaO,C^8H^4O^6 + 12HO$.

Schiefe rhombische verwitternde Säulen, leicht löslich in Wasser und Weingeist. Von bitterem Geschmack. Bei 100° C. verliert es 12HO.



b) Saures Salz = $NaO,HO,C^8H^4O^6 + 6HO$.

Säulen des 1- und 1gliedrigen Systems, langsam verwitternd. Mit 4HO Krystalle, nicht verwitternd. Beide Verbindungen hinterlassen bei 100° C. getrocknet $NaO,HO,C^8H^4O^6$.

Es lässt sich weder bernsteinsaures Natron-Kali, noch bernsteinsaures Natron-Ammoniak darstellen.

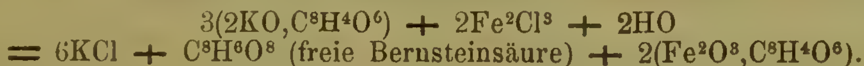
Bernsteinsaurer Baryt = $2BaO,C^8H^4O^6$. Weisses körnig-kryst. Pulver, neutral, schwer löslich im Wasser, unlöslich in Ammoniakflüssigkeit, *unlöslich im Weingeist*, löslich in wässriger Bernsteinsäure, in Essigsäure, Salpetersäure, Salzsäure. Enthält 60,5 Proc. Baryt. Es ist *kein saurer* bernsteins. Baryt bekannt.

Bernsteinsaurer Kalk.

a) *Neutrales Salz* = $2CaO,C^8H^4O^6 + 6HO$ und $4HO$. Nadelförmige Krystalle, bei 200° C wasserfrei werdend. *Unlöslich im Weingeist*, schwierig löslich in Wasser und Essigsäure, leichter in Bernsteinsäure, sehr leicht löslich in Salzsäure oder Salpetersäure.

b) *Saures Salz* = $CaO,HO,C^8H^4O^6 + 2HO$. Säulen, schwierig im Wasser löslich.

Bernsteinsaures Eisenoxyd. Neutrale bernsteinsaure Alkalien geben mit Fe^2Cl^3-lösung einen gallertartigen, blassbraunrothen Niederschlag, der bei 200° C. getrocknet = $Fe^2O^3,C^8H^4O^6$ ist.



$$3(2KO,C^8H^4O^6) + 2Fe^2Cl^3 + 2HO$$
$$= 6KCl + C^8H^6O^8 \text{ (freie Bernsteinsäure) } + 2(Fe^2O^3,C^8H^4O^6).$$

Der *Bernsteinsäure ähnlich* sind folgende Säuren, welche als Oxydationsprodukte der Oelsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, des Walraths, des chinesischen Wachses und Bienenwachses durch Salpetersäure entstehen:

Lipinsäure = $C^{10}H^8O^8 = 2HO,C^{10}H^6O^6$; Aeq. = 132. Schmilzt bei 151° C.

Adipinsäure = $C^{12}H^{10}O^8 = 2HO,C^{12}H^8O^6$; Aeq. = 146. Schmilzt bei 140° C. Entsteht auch durch Einwirkung des HJ auf Schleimsäure $C^{12}H^{10}O^{16}$.

Pimelinsäure („verstümmelte Fettsäure") = $C^{14}H^{12}O^8 = 2HO,C^{14}H^{10}O^6$; Aeq. = 160. Schmilzt bei 130° C.

Korksäure = $C^{16}H^{14}O^8 = 2HO,C^{16}H^{12}O^6$; Aeq. = 174. Schmilzt bei 124° C.; entsteht bei Einwirkung der NO^5 auf Kork, auf Oelsäure, Stearinsäure etc.

Anchoïnsäure (Lepargylsäure) = $C^{18}H^{16}O^8 = 2HO,C^{18}H^{14}O^6$; Aeq. = 188. Schmilzt bei 115° C.

Sebacylsäure (Brenzölsäure oder Fettsäure) = $C^{20}H^{18}O^8 = 2HO,C^{20}H^{16}O^6$; Aeq. = 202. Schmilzt bei 127° C.

Die wässrigen Lösungen der Ammoniaksalze dieser Säuren werden durch Eisenchlorid gefällt wie das bernsteins. Ammoniak (*Wirz*).

Die *Ipomsäure* = $C^{20}H^{18}O^8$ (Zersetzungsprodukt des Jalappenharzes durch NO^5) ist der Sebacylsäure sehr ähnlich, schmilzt aber schon bei 104° C.

V. Amylalkohol und seine Abkömmlinge.

Amylalkohol.

Syn.: Kartoffelfuselöl, Amyloxydhydrat, Fuselöl.

Formel = $C^{10}H^{12}O^2 = C^{10}H^{11}O,HO$. Aequivalent = 88.

Geschichtliches. Scheele erkannte 1785, dass „das durch Gährung erhaltene Getreideöl die Ursache des widrigen Geschmacks des Kornbraunt-

weins sei" und nicht, wie man bis dahin irrig annahm, ein Essigsäuregehalt des letzteren. Das Fuselöl des Kartoffelbranntweins wurde vorzüglich von Pelletan, Dumas, Stas, Cahours, Balard und Pasteur genauer untersucht.

Vorkommen. Im Weingeist aus Kartoffeln, Gerste, Roggen, Runkelrübenmelasse, Weintrestern, Weinhefe, begleitet von Wasser, Propylalkohol, Butylalkohol, Capronalkohol, sogenanntem Oenanthäther von Liebig und Pelouze (d. i. caprylsaurem und caprinsauren Aethyloxyd), Kornöl (oleum siticum, einem grüngelben nach Phellandrium riechenden Oel im Getreidebranntwein), sogenannter Margarinsäure u. s. w.

Darstellung. Bei Rectification des Kartoffel- und Getreidebranntweins bleibt das Fuselöl wegen geringerer Flüchtigkeit grösstentheils zurück, geht in grösserer Menge erst mit den letzten Antheilen des Weingeists, sowie mit dem Wasser über und sondert sich bei Wasserzusatz als aufschwimmende Oelschicht ab, die in der Kälte oft salben- oder talgartig oder krystallinisch erstarrt und zuweilen durch vom Kühlrohr stammendes Kupferoxyd grün gefärbt ist. Das gewöhnliche rohe Fuselöl grösserer Branntweinbrennereien ist gelb, rothgelb bis rothbraun, von 0,84 bis 0,93 spec. Gewicht.

Reinigung. Man schüttelt das rohe Fuselöl mit Wasser, welches ihm den Weingeist entzieht und entfernt das Wasser durch Rectification über Chlorcalcium oder kohlensaures Kali. Das unterhalb 131° C. überdestillirende Oel enthält noch Weingeist; man fängt deshalb nur das zwischen 131° und 135° C. übergehende Oel als reineren Amylalkohol auf. Durch abermalige Rectification, Beseitigung des unterhalb und oberhalb 132° C. Uebergehenden, und Sammeln des bei dieser Temperatur destillirenden Oels erhält man reinen Amylalkohol. Eine Destillation über Kalihydrat entfernt etwa vorhandenen Oenanthäther, dessen Säuren an Kali gebunden zurückbleiben, während Alkohol abgeschieden wird, dessen niedriger Siedepunkt eine Trennung vom Amylalkohol ermöglicht; Oenanthäther (bei 224° C. siedend) wäre durch fractionirte Destillation schwieriger vom Amylalkohol vollständig zu scheiden.

Nach Pasteur ist der gewöhnliche Amylalkohol noch gemengt aus activem, das polarisirte Licht linksablenkenden und aus unwirksamem (inactiven) Amylalkohol, welche Eigenschaften sich auch auf die Abkömmlinge beider Alkohole verpflanzen. Sie können durch Ueberführung in amylschwefelsauren Baryt und fractionirte Krystallisation getrennt werden, da der optisch unwirksame amylschwefelsaure Baryt $2^1/_2$mal löslicher ist, als der optisch wirksame.

Eigenschaften des Amylalkohols. Ein fettig anzufühlendes wasserhelles dünnes flüchtiges Oel von durchdringend widrigem, eigenthümlich stechenden Geruch, besonders widrig im verdünnten Zustande, von anhaltend scharfem, warmen, bitterlichen, nelkenartigen Geschmack. Macht auf Papier einen bald verschwindenden Fettflecken. Sein Dunst eingeathmet oder ein Tröpfchen Amylalkohol in kleiner Menge auf die Zunge gebracht, erregt Husten, Ekel, Schwindel, Ohnmacht, Erbrechen. Nach Pelletan dient Ammoniak als Gegenmittel. Bei — 23° C. gesteht der Amylalkohol zu einer krystallinisch-blättrigen Masse. Spec. Gew. des flüssigen bei 15° C. = 0,8184; siedet bei 132° C. und 0,76 M. B. (Cahours). Reagirt neutral. 1 Theil Amylalkohol löst sich in 39 Theilen Wasser von 16°,5 C. zu einer Flüssigkeit von 0,998 spec. Gew. 1 Theil Wasser löst sich in 12 Theilen Amylalkohol bei 16°,5 C. zu einer Flüssigkeit von 0,835 spec. Gew. (Wittstein). Mischt sich in jedem Verhältniss mit Alkohol; bei geringem Weingeistgehalt solcher Mischungen, scheidet Wasser den Amylalkohol ölig ab. Fuselölhaltiger Branntwein färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure kermesinroth.

Der Amylalkohol mischt sich mit Aether, ätherischen und fetten Oelen; er löst Talge, Campher, viele Harze und Alkaloide. Mit Eisessig gemischt, scheidet ihn Kalilauge nicht wieder ab, da er in wässrigem essigsauren Kali löslich ist.

Er löst ein wenig Phosphor, reichlich Jod und absorbirt Ammoniakgas. Er löst viel Kalihydrat und Natronhydrat auf; die Lösung färbt sich bald gelb, zuletzt roth und wird noch widriger riechend als zu Anfang.

Amylalkohol löst sich in starker Salzsäure.

Mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, liefert er Amyläther-schwefelsäure $HO,C^{10}H^{11}O,S^2O^6$, deren Barytsalz im Wasser löslich ist. Die glänzende Tafeln des letzteren besitzen die Formel $BaO,C^{10}H^{11}O,S^2O^6 + 2HO$. Bei Destillation des Gemisches aus Amylalkohol und Schwefelsäure treten Amyläther ($C^{10}H^{11}O,C^{10}H^{11}O$), Amylen $C^{10}H^{10}$, andere Kohlenwasserstoffe und schweflige Säure auf.

Mit Chlorzink destillirt, liefert der Amylalkohol Amylen $C^{10}H^{10}$ und Amylwasserstoff $C^{10}H^{12}$; ferner Hexylen $C^{12}H^{12}$, Hexylwasserstoff $C^{12}H^{14}$, Heptylen $C^{14}H^{14}$, Heptylwasserstoff $C^{14}H^{16}$, Octylen $C^{16}H^{16}$, Octylwasserstoff $C^{16}H^{18}$, Nonylen $C^{18}H^{18}$, Nonylwasserstoff $C^{18}H^{20}$, Diamylen $C^{20}H^{20}$, Diamylwasserstoff $C^{20}H^{22}$, den Kohlenwasserstoff $C^{24}H^{24}$ (zwischen 178 und 184° C. siedend), Triamylen $C^{30}H^{30}$ und Tetramylen $C^{40}H^{40}$; sodann Oele, welche weniger Wasserstoff enthalten, als der Formel $C^{2n}H^{2n}$ entspricht und oberhalb 360° C. sieden und Kohle (Wurtz, 1863).

Kalium erzeugt aus Amylalkohol unter Entwickelung von Wasserstoffgas Amyloxydkali $KO,C^{10}H^{11}O$.

Bei Oxydation des Fuselöls durch Luft oder Salpetersäure, Chromsäure oder Kalihydrat entsteht Valeriansäure $= C^{10}H^{10}O^4$ und als Zwischenprodukte Amylaldehyd $C^{10}H^{10}O^2$ nebst valeriansaurem Amyloxyd $C^{10}H^{11}O,C^{10}H^9O^3$. Tröpfelt man auf Kalk-Kalihydrat, welches in einer Retorte auf 170 bis 200° C. erhitzt wird, Amylalkohol (auf 10 Theile des ersteren nach und nach 1 Theil des letzteren), so entweicht Wasserstoffgas und es bleibt valeriansaures Kali in der Retorte zurück.

Amyläther $= (C^{10}H^{11}O,C^{10}H^{11}O)$. Angenehm riechende Flüssigkeit, bei 176° C. siedend.

Essigsäureamyläther $= C^{10}H^{11}O,C^4H^3O^3$. Man destillirt 1 Theil Amylalkohol und 1 Theil concentrirte Schwefelsäure über 2 Theile essigs. Kali. Aetherische Flüssigkeit, unlöslich im Wasser, von Birnengeruch, 0,884 spec. Gew. bei 0° C., bei 131° C. siedend. Das Birnenöl des Handels (pear-oil) ist ein Gemenge dieses Aethers mit Weingeist.

Valeriansäure-Amyläther $= C^{10}H^{11}O,C^{10}H^9O^3$. Farblose Flüssigkeit von lieblichem Aepfelgeruch, 0,879 spec. Gew. bei 0° C., bei 188° C. siedend; im Handel als apple-oil vorkommend. Entsteht bei Destillation des valeriansauren Kalis mit Amylalkohol und Schwefelsäure, sowie als Nebenprodukt bei Bereitung der Baldriansäure durch Destillation des Fuselöls mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure.

Amylchlorid $= C^{10}H^{11}Cl$, entsteht bei Einwirkung des Phosphorchlorids PCl^5, oder der Salzsäure, oder des Chlorschwefels auf Amylalkohol. Eine gewürzhaft riechende farblose Flüssigkeit von 0,886 spec. Gewicht bei 0° C., bei 102° C. siedend.

Amylamin $= C^{10}H^{11},H^2N = C^{10}H^{13}N$. Aeq. = 87. Flüchtige Basis, welche bei Destillation des Cyansäure- oder Cyanursäure-Amyläthers mit Kali gewonnen wird; ferner bei Einwirkung von Ammoniak auf Amylbromid oder Amyljodid, sowie bei der trockenen Destillation des Leucins $= C^{12}H^{13}NO^4$.

$C^{12}H^{18}NO^4 = C^{10}H^{13}N + C^2O^4$ (Limpricht und Schwanert). Auch bei der und trockenen Destillation des Brucins (Schwanert) entsteht Amylamin. Es ist nach Anderson ein Bestandtheil des Ol. animale foetidum.

Darstellung des Amylamins aus Horn. 50 Gramme geraspeltes Horn werden in der Wärme in so viel concentrirter Kalilauge gelöst, dass die warme Lösung noch dickflüssig ist; sie wird nun unter Verhütung des Ueberschäumens vorsichtig bis zur Trockne destillirt.

Das aus Wasser, Ammoniak, Amylamin und Brenzöl bestehende Destillat wird mit Salzsäure neutralisirt, im Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit starkem Weingeist ausgezogen, der Auszug verdunstet und das Salz mit concentrirter Kalilauge destillirt.

Auf Zusatz von Kalihydrat in Stücken scheidet sich aus dem Destillate das Amylamin ab. Da Horn Leucin liefern kann, so ist die Bildung von Amylamin aus demselben erklärlich (Limpricht und Schwanert).

Das Amylamin ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von 0,750 spec. Gew. bei 18° C., von ammoniakalischem und fuseligen Geruch, brennend bitterem Geschmack, leicht entzündlich, mit leuchtender Flamme brennend, bei 95° C. siedend und unverändert destillirbar. Mischt sich mit Wasser in jedem Verhältniss, zieht aus der Luft Kohlensäure an und fällt Al^2O^3, CuO, AgO aus ihren Salzen; die Niederschläge lösen sich in Amylamin wieder auf. Essigsaures Bleioxyd wird durch Amylamin nicht gefällt.

Salzsaures Amylamin = $C^{10}H^{11}N,HCl$ bildet farblose, fettige, luftbeständige Schuppen, leicht löslich im Wasser. Platinchlorid erzeugt in der Lösung einen gelben Niederschlag = $C^{10}H^{11}N,HCl,PtCl^2$, löslich in siedendem Wasser.

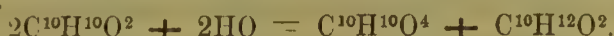
Amyl = $(C^{10}H^{11},C^{10}H^{11})$, Aeq. = 142; entwickelt sich bei Einwirkung des Natriums auf Amyljodid. Das Amyl erscheint als farblose bewegliche Flüssigkeit von aromatischem Geruch, dem des Fuselöls gar nicht ähnlich. Spec. Gew. 0,7413 bei 0° C. und 0,7282 bei 20° C. Siedet bei 158° C. Lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach Rechts ab. Sehr indifferent gegen SO^3, HCl, HJ, PCl^5; letzteres wirkt erst bei längerer Erwärmung auf Amyl ein und gibt die Produkte $C^{20}H^{20}Cl^2$ und $C^{20}H^{18}Cl^4$. Salpetersäure erzeugt keine Valeriansäure aus dem Amyl (Wurtz).

Amylwasserstoff = $C^{10}H^{12} = C^{10}H^{11}H$, Aeq. = 72. Findet sich in den Destillationsprodukten der Bogheadcannelkohle (Schorlemmer), bildet einen Hauptbestandtheil des amerikanischen Erdöls (Cahours und Pelouze) und entwickelt sich bei Einwirkung von Zink auf Amyljodid und Wasser in verschlossener Glasröhre bei 142° C. Er erscheint als wasserhelle sehr dünne Flüssigkeit von 0,6385 spec. Gew. bei 14° C., 0,628 bei 17° C. nach Cahours und Pelouze und 0,636 bei 17° C. nach Schorlemmer, die noch bei —24° C. flüssig bleibt; siedet bei 30° C. unter 0,758 M. Dr. Riecht angenehm, dem Chloroform ähnlich, löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Weingeist und Aether. Verbrennt mit stark leuchtender weisser Flamme (Frankland). Schorlemmer fand den Siedepunkt des $C^{10}H^{12}$ bei 34° C.

Amylaldehyd oder Valeraldehyd = $C^{10}H^{10}O^2$. Aeq. = 86.

Entsteht bei Einwirkung der Salpetersäure oder des Braunsteins und der Schwefelsäure auf Fuselöl, sowie bei der Behandlung des Klebers mit derselben oxydirenden Mischung. Farbloses dünnflüssiges Oel von 0,818 spec. Gew., siedet bei 96° C. Riecht nach Reinetten und Valeriansäure, reitzt zum Husten, schmeckt brennend und bitter. Reagirt neutral. Unlöslich im Wasser, leicht löslich im Weingeist. Geht durch Sauerstoffabsorption, mit Luft in Berührung, in Valeriansäure über. Wird Amylaldehyd mit sehr vielem Wasser verdünnt und dann Aetzammoniakflüssigkeit zugefügt, so trübt sich die Mischung bald und setzt Krystalle von Valeraldehydammoniak ab. Mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit liefert er keine Krystalle.

Valeraldehyd gibt mit saurem schwefligsauren Alkali (H^4NO oder NaO) Krystalle; mit PCl^5 destillirt, ein im Wasser untersinkendes Oel = $C^{10}H^{10}Cl^2$, verschieden von Amylenbichlorid $C^{10}H^{10}Cl^2$. Bei Einwirkung von Aetzkalk auf Valeraldehyd erzeugen sich nach Fittig Valeriansäure und Amylalkohol.



$$2C^{10}H^{10}O^2 + 2HO = C^{10}H^{10}O^4 + C^{10}H^{12}O^2.$$

Valeriansäure.

Acidum valerianicum. Acide valérique. Valerianic acid.

Syn.: Baldriansäure, Delphinsäure, Phocensäure.

Formel = $C^{10}H^{10}O^4$ = $HO,C^{10}H^9O^3$ = $HO,C^{10}H^9O^2,O$.

Aequivalent = 102.

Geschichtliches. Die Delphinsäure wurde von Chevreul 1817 entdeckt (im Thran des Delphinus globiceps, worin sie neben Oelsäure und Talgsäuren an Glycerin gebunden vorkommt). Pentz fand 1819 die Valeriansäure in der Baldrianwurzel, auf welches Vorkommen 1830 Grote wieder aufmerksam machte; H. Trommsdorff untersuchte dieselbe ausführlicher. Dumas und Stas erzeugten sie künstlich aus Fuselöl; Delphinsäure und Valeriansäure wurden als identisch mit der Fuselölsäure erkannt.

Vorkommen. Ausser den schon besprochenen Vorkommnissen findet sich die Valeriansäure noch: in den Wurzeln von Angelica Archangelica und Athamanta Oreoselinum; das darin vorkommende Athamantin = $C^{48}H^{30}O^{14}$ wird bei'm Kochen mit Kalilauge verseift und liefert valeriansaures Kali und Oreoselon = $C^{28}H^{10}O^6$. $C^{48}H^{30}O^{14} = 2(C^{10}H^{10}O^4) + C^{28}H^{10}O^6$ (Schnedermann und Winckler);

in den Blüthen von Anthemis nobilis, begleitet von Angelicasäure $C^{10}H^8O^4$ und einem öligen Kohlenwasserstoffe $C^{20}H^{16}$ (Gerhardt);

in dem Splinte von Sambucus nigra, in der Rinde von Viburnum Opulus, in den reifen Beeren desselben und nach Hlasiwetz in der Asa foetida.

Bildung: durch Oxydation des ätherischen Kamillenöls und der Oelsäure mit Salpetersäure entsteht Valeriansäure, neben anderen flüchtigen Säuren;

bei'm Schmelzen des Leucins $C^{12}H^{13}NO^4$ oder des Caseïns mit Kalihydrat entstehen Ammoniak, Wasserstoffgas und valeriansaures Kali (Liebig);

unter den Produkten der trockenen Destillation des Leims, Fibrins, Albumins und Caseïns, sowie unter denen der oxydirenden Wirkung der Chromsäure oder des Braunsteins und der Schwefelsäure auf Leim und Caseïn findet sich auch Baldriansäure (Guckelberger, Schlieper);

bei der Fäulniss des Leucins entsteht valeriansaures und kohlensaures Ammoniak $C^{12}H^{13}NO^4 + 4O = H^3N + C^{10}H^{10}O^4 + C^2O^4$, ebenso bei der Fäulniss des rohen und des reinen Caseïns (starkriechender Käse enthält valeriansaures Ammoniak); bei der Fäulniss der Ochsengalle, des Weizens, des Safflors u. s. w.

Darstellung:

1) Aus Baldrianwurzeln. Die Wurzel der Valeriana officinalis enthält flüchtiges Oel, Harz, Extractivstoffe, freie Säuren, Gummi, Stärkemehl und Zellgewebe. Die Säuren der Wurzel sind: Valeriansäure, Essigsäure, Aepfelsäure und eine der Runge'schen Grünsäure ähnliche Säure. Das ätherische Oel besitzt 0,944 spec. Gewicht und ist nach Gerhardt ein Gemenge von Valerol = $C^{12}H^{10}O^2$ (bei 0° C, krystallisirend, über 0° C. ölig, an der Luft unter Kohlensäurebildung in Valeriansäure übergehend), Borneen = $C^{20}H^{16}$, Borneol = $C^{20}H^{18}O^2$ und Valeriansäure = $C^{10}H^{10}O^4$. Die Menge der Valeriansäure im Valerianaöl beträgt nach Pierlot gegen 5 Procent. Rabourdin fand die Valeriansäure in der Wurzel dem grösseren Theile nach an eine Basis gebunden. Er empfiehlt deshalb zur Gewinnung der Valeriansäure 100 Theile der Wurzel mit 2 Theilen Schwefelsäure und der gehörigen Menge Wasser zu destilliren, bis 300 Theile Destillat übergegangen seien; man erhalte auf diese Weise gegen 1 Procent der Wurzel Valeriansäure. Aschoff und Wittstein halten den Säurezusatz für unnöthig. Aschoff fand die im Frühjahre an trockenen Orten gesammelte Wurzel, Louis Lucien Bonaparte die Wurzel des kleinen Baldrians am reichsten an Valeriansäure. Nach Grote enthält frische und getrocknete Wurzel Baldriansäure, im Baldriankraut ist nach ihm wenig derselben vorhanden. Bei der Destillation der Wurzel mit Wasser findet sich die Säure theils im Wasser, theils im Oele gelöst.

T. und H. Smith kochen 16 Theile Wurzel mit Wasser, welches 1 Th. kohlensauren Natrons enthält, seihen durch, pressen, kochen den Rückstand noch 2mal mit Wasser aus, destilliren die vereinigten Abkochungen mit ½ Theil concentrirter Schwe-

felsäure, bis $^3/_4$ der Flüssigkeit übergegangen sind, neutralisiren das Destillat mit kohlensaurem Natron, dampfen auf ein geringes Volumen ein und destilliren mit Schwefelsäure. So gewinnen sie 1,4 Procent Baldriansäure, d. i. dreimal so viel, als bei der beschwerlichen Destillation der Wurzel.

Nach Trommsdorf destillirt man die Wurzel mit Wasser, trennt das sauer reagirende Oel von dem sauer reagirenden Wasser, schüttelt das Oel mit Wasser und kohlensaurer Talkerde und destillirt, wobei Wasser und neutrales Oel übergehen, während valeriansaure Talkerde hinterbleibt, aus welcher durch Destillation mit Schwefelsäure die Valeriansäure abgeschieden wird.

Das saure destillirte Wasser sättigt man mit kohlensaurem Natron, verdunstet in der Porzellanschale, filtrirt von dem ausgeschiedenen Harze ab, dampft bis zur dicklichen Flüssigkeit ein, destillirt mit etwas mehr concentrirter Schwefelsäure (die mit der Hälfte Wasser verdünnt ist), als zur Sättigung des Natrons nöthig ist, so lange das Uebergehende Lacmus röthet, hebt die ölige von der darunter befindlichen wässrigen Säure ab und rectificirt die ölige Säure für sich, unter Wechseln der Vorlage, sobald statt milchiger, noch Wasser haltender Säure, das wasserklare ölige Valeriansäurehydrat übergeht. Eine Entwässerung über Chlorcalcium verunreinigt die Säure mit Salzsäure.

Aehnlich verfährt Wittstein, der jedoch nur kohlensaures Natron zum Binden der Valeriansäure benutzt und L. Lucien Bonaparte, der zur Sättigung der Baldriansäure Kalkmilch und zum Abscheiden derselben Essigsäure anwendet.

2) Aus Fuselöl, nach Trautwein. Man übergiesst in einer tubulirten Retorte 45 Gewichtstheile grobgepulvertes saures chromsaures Kali mit 34 Theilen Wasser, lässt hierzu nach und nach ein Gemisch aus 34 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 9 Theilen Fuselöl fliessen, erwärmt, sobald die freiwillige Erhitzung aufgehört hat und destillirt, bis in die abgekühlte Vorlage 14 Theile übergegangen sind (bestehend aus wässriger Valeriansäure, gemengt mit Valeraldehyd und valeriansaurem Amyloxyd), giesst Wasser zum Rückstande und destillirt wieder, neutralisirt die vereinigten Destillate mit gebrannter Talkerde, hebt die ätherische Schicht ab, dampft

die wässrige Lösung der valeriansauren Talkerde ein, mischt die concentrirte Flüssigkeit kalt mit englischer Schwefelsäure, die mit der doppelten Wassermenge verdünnt ist, trennt die sich ölig erhebende Valeriansäure von der Bittersalzlösung und rectificirt die Säure mehremale unter Beseitigung der wässrigen ersten Fractionen, bis ihr spec. Gew. = 0,930 bei 17°,5 C. geworden ist. In der Retorte bleibt eine chromoxydhaltige harzige Masse, welche mit Wasser gewaschen, mit verdünnter Schwefelsäure destillirt noch etwas Valeriansäure liefert. So erhält man aus 2 Theilen Fuselöl gegen 1 Theil Valeriansäure.

Die oben erwähnte ätherische Schicht (valeriansaures Amyloxyd) wird nach Balard mit Kalilauge destillirt, wo sie valeriansaures Kali und Fuselöl liefert, welches letztere zu neuen Operationen dient.

Liebig's Methode, Valeriansäure von Buttersäure zu trennen:

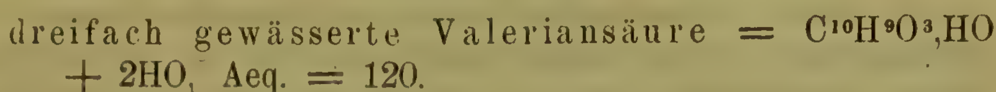
Man neutralisirt das Säuregemenge theilweise mit Kali und destillirt; Buttersäure geht über und baldriansaures Kali bleibt in der Retorte. Bei zu viel Kali bleibt etwas buttersaures Kali bei'm baldriansauren; bei zu wenig Kali geht etwas Baldriansäure mit über. Aber durch nochmalige Behandlung des Destillats und des Rückstandes auf ähnliche Weise kann eine völlige Trennung beider Säuren bewirkt werden.

Ist Essigsäure mit beiden genannten Säuren gemengt, so bleibt sie mit Kali verbunden zurück und Baldriansäure nebst Buttersäure finden sich im Destillate (Liebig).

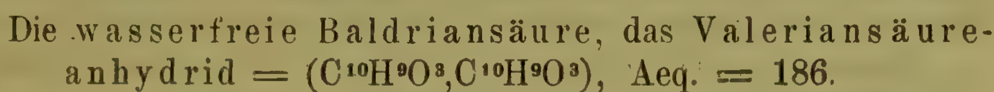
Eigenschaften der Valeriansäure $C^{10}H^{10}O^4$.

Ein dünnflüssiges farbloses Oel, welches noch bei — 21° C. flüssig bleibt, von starkem und anhaltend gewürzhaften, unangenehmen Geruch nach Baldrian, jedoch verschieden vom Baldrianöl, mehr dem Geruch des faulen Käses ähnlich. Ihre Dämpfe reitzen zum Husten. Sie schmeckt brennend, scharf sauer und widrig, hinterher gewürzhaft süss, nach Reinettenäpfeln oder Salpetrigsäureäther. Hinterlässt auf der Zunge einen weissen Flecken. Sie röthet Lacmus, die Röthung verschwindet an einem warmen Orte allmälig, ebenso die Fettflecken, welche sie auf Papier hervorbringt. Spec. Gew. = 0,839 bei 16°,5 C. Siedet bei 175° bis 176° C.

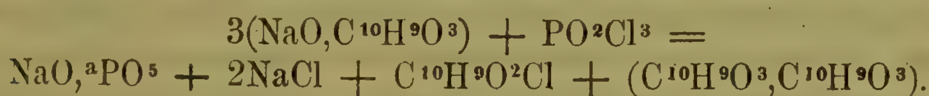
Sie löst sich in 30 Theilen Wasser von 18° C. Bei'm Schütteln mit weniger Wasser, als zu ihrer Lösung darin nöthig ist, nimmt die Valeriansäure, ohne ihre ölige Beschaffenheit zu verlieren, gegen 25 Procent Wasser auf und verwandelt sich in


dreifach gewässerte Valeriansäure = $C^{10}H^{9}O^{3},HO + 2HO$, Aeq. = 120.

Dieselbe ölige Flüssigkeit erhebt sich, wenn man ein in wenig Wasser gelöstes valeriansaures Salz durch eine stärkere Säure zersetzt. Dieses Hydrat mit 3HO hat das spec. Gew. = 0,950, aber einen niedrigeren Siedepunkt, als die Säure $HO,C^{10}H^{9}O^{3}$.


Die wasserfreie Baldriansäure, das Valeriansäureanhydrid = $(C^{10}H^{9}O^{3},C^{10}H^{9}O^{3})$, Aeq. = 186.

entsteht bei Destillation von Phosphoroxychlorid über wasserfreies valeriansaures Natron:


$$3(NaO,C^{10}H^{9}O^{3}) + PO^{2}Cl^{3} =$$
$$NaO,{}^{a}PO^{5} + 2NaCl + C^{10}H^{9}O^{2}Cl + (C^{10}H^{9}O^{3},C^{10}H^{9}O^{3}).$$

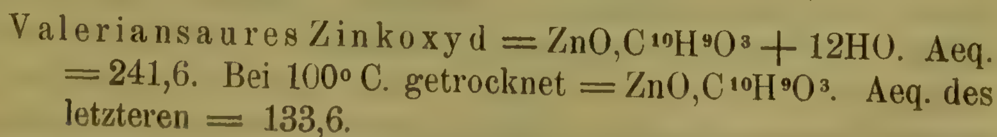
Sie erscheint als eine Flüssigkeit von angenehmem Aepfelgeruch, deren Dampf zum Husten reizt, ist leichter als Wasser, siedet bei 215° C. und reagirt neutral. Wird durch siedendes Wasser langsam in Valeriansäurehydrat verwandelt.

Valeriansaure Salze.

Sie fühlen sich etwas fettig an, sind trocken geruchlos, riechen aber feucht nach Baldrian. Sie schmecken süss, selbst das Talkerdesalz; dem süssen folgt ein stechender Geschmack. Mineralsäuren, ebenso Weinsäure, Essigsäure und Bernsteinsäure scheiden aus ihnen ölige Valeriansäure ab; Benzoësäure thut dies nicht. Viele lösen sich in Wasser, einige auch in Weingeist.

Valeriansaures Kali und Natron sind zerfliessliche Salze.

Valeriansaures Ammoniumoxyd, bildet weisse Nadeln; mit PO^{5} erhitzt liefert es Valeronitril $C^{10}H^{9}N$.


Valeriansaures Zinkoxyd = $ZnO,C^{10}H^{9}O^{3} + 12HO$. Aeq. = 241,6. Bei 100° C. getrocknet = $ZnO,C^{10}H^{9}O^{3}$. Aeq. des letzteren = 133,6.

Man sättigt die verdünnte Säure in einer Retorte mit Vorlage (um Säureverlust zu meiden) durch längeres Kochen mit kohlen-

saurem Zinkoxyd, filtrirt siedend und dampft das Filtrat in der Retorte zum Krystallisiren ab.

Zinkvitriollösung liefert mit einer Lösung von valeriansaurem Natron vermischt das Salz in Blättchen.

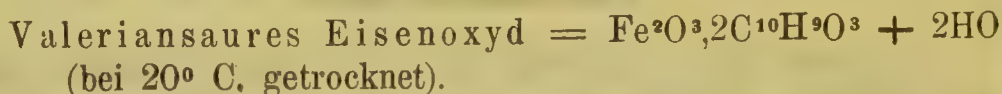
Es bildet luftbeständige weisse perlglänzende Schuppen von schrumpfendem, etwas süssen Geschmack und ist lacmusröthend. Löslich in 5 Theilen kalten und 40 Theilen kochenden Wasser, in 160 Theilen kalten und 60 Theilen kochenden Weingeist von 80 Proc., in 500 Theilen kalten und 20 Theilen kochenden Aether.

Schmilzt bei 140° C. zu einem Syrup. Entwickelt bei'm Glühen dicke weisse Nebel, die mit blauer Zinkflamme verbrennen, während Zinkoxyd hinterbleibt. Verliert 44 Procent Wasser beim Trocknen.

Das *wasserfreie Salz* ist officinell; es löst sich in 90 Th. kalten Wasser.

Das Salz kommt mit *buttersaurem Zinkoxyd* verfälscht vor; ebenso sollen andere valeriansaure Salze, wie das valeriansaure Chinin, -Eisenoxyd und -Wismuthoxyd mit buttersauren Salzen vermischt vorkommen; ferner mit *citronen-* und *weinsauren* Salzen dieser Basen, denen man durch *Baldrianöl* den Geruch der baldriansauren Salze ertheilte. Im Wasser gelöst, lassen sie eine dünne Schicht Baldrianöl auf der Lösung erkennen.

Trocknes valeriansaures Zinkoxyd enthält 29,5 Procent Zinkoxyd, während das *buttersaure* Salz 33,6 Procent Zinkoxyd hält.



Valeriansaures Eisenoxyd = $Fe^2O^3,2C^{10}H^9O^3 + 2HO$ (bei 20° C. getrocknet).

Man fällt wässriges Eisenchlorid durch valeriansaures Natron, wäscht den Niederschlag mit Wasser und trocknet ihn bei 20 C. oder darunter. *Dunkelziegelrothes* amorphes Pulver, leicht löslich in Salzsäure.

Valeriansaures Wismuthoxyd. Man fällt salpetersaure Wismuthoxydlösung durch valeriansaures Natron.

Valeriansaures Chinin. Eine weingeistige Lösung von Chinin wird mit wässriger Valeriansäure gesättigt und die Flüssigkeit der freien Verdunstung überlassen. Krystallisirt in Octaëdern mit rectangulärer Basis, riecht nach Valeriansäure, ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, unlöslich in Aether. Wird seine Lösung bei Siedehitze verdampft, so scheidet es sich in Gestalt brauner öliger Tropfen ab.

Amylen.

Syn.: Valeren.

Formel = $C^{10}H^{10}$. Aequivalent = 70.

Entdeckt von Balard. Von Snow in London zuerst 1856 als Anaestheticum angewendet. (Das Amylen von Cahours, eine bei 160° C. destillirende Flüssigkeit ist nicht mit dem Amylen $C^{10}H^{10}$, welches bei 35° C. siedet, zu verwechseln). Amylen entsteht nach Wurtz bei Einwirkung des Zinkäthyls auf Jodallyl, nach der Gleichung $C^6H^5J + ZnC^4H^5 = ZnJ + C^{10}H^{10}$ (Berthelot hält diesen Körper nur für isomer mit Amylen). Rieth und Beilstein stellten Amylen dar durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Chloroform; als sie statt des letzteren C^2Cl^4 anwendeten, erhielten sie Propylen C^6H^6.

Darstellung nach Balard. Man destillirt Fuselöl mit einer sehr concentrirten wässrigen Chlorzinklösung (von 70° Baumé oder 1,91 spec. Gew.) aus einer Retorte, wobei das Sieden ungefähr bei 130° C. vor sich geht und rectificirt das aus Amylen $C^{10}H^{10}$, Diamylen $C^{20}H^{20}$ etc. (siehe bei Amylalkohol S. 243) bestehende Destillat, bei gewechselter Vorlage. Der Siedepunkt steigt hierbei von 60 bis 300° C. Man schüttelt das zuerst Uebergegangene mit concentrirter Schwefelsäure; in der Ruhe erhebt sich das Amylen über der Schwefelsäure, während die übrigen Oele in dieser gelöst bleiben.

Spiegelberg und Lohmeyer verfahren wie Balard, nur wenden sie trocknes Chlorzink an. Sie mischen 1 Theil Fuselöl mit $1^1/_2$ Theilen trocknen Chlorzink und destilliren bei guter Kühlung bis zur Trockne. Das Destillat, ein Gemenge aus Amylen, Paramylen, Metamylen, Fuselöl und Wasser wird auf den Retortenrückstand zurückgegeben und abermals wie zuerst darüber abdestillirt. Der Siedepunkt des Destillats hält sich längere Zeit bei 50—60° C., steigt aber zuletzt bis auf 130° C.

Durch fractionirte Destillation und Entwässern über trocknes Chlorcalcium wird zuletzt reines bei 35° C. siedendes Amylen erhalten.

Riekher empfiehlt eine Chlorzinklösung von 1,95 bis 2,05, im Mittel von 2,0 spec. Gew. anzuwenden, aber weder eine solche von 1,80 spec. Gew., noch trocknes Chlorzink. Ein Verhältniss von 2 Theilen Chlorzinklösung von 2,0 spec. Gew. auf 1 Theil reinen, bei 132° C. siedenden Amylalkohol ist das beste. Der Siedepunkt des Gemisches darf 156° C. nicht überschreiten, damit das Amylen nicht in Para- und Metamylen übergeführt werdn. Zur Destillation benutzt man eine tubulirte Retorte mit aufwärts gerichtetem Halse und mit einem umgekehrten Liebig'schen Kühlapparate versehen, dessen Wasser aber 60° C. besitzt, wobei nur das Amylen dampfförmig bleibt, während die anderen Produkte in die Retorte zurückfliessen. Der Amylendampf wird in der gut gekühlten Vorlage verdichtet. Riekher erhielt $^1/_2$ bis $^2/_3$ des angewendeten Fuselöls rohes Amylen. Zur Reinigung wird dasselbe mit der Hälfte seines Gewichts concentrirter Schwefelsäure geschüttelt und das abgehobene Amylen unter Anwendung eines mit Eiswasser versorgten Liebig'schen Kühlapparats rectificirt. So erhält man etwa $^1/_3$ des genommenen Fuselöls reines Amylen.

Eigenschaften. Das Amylen ist eine wasserhelle, farblose, leicht bewegliche dünne Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen. Den Geruch desselben verglich Balard mit dem des faulen Kohls; Spiegelberg und Lohmeyer beschrieben denselben als einen lebhaft an den des Senföls erinnernden, aber durchaus erträglichen, nicht unangenehmen, nicht etwa stinkenden; er sei nicht so stechend wie der des Chloroforms und hafte lange.

Sein Geschmack ist kühlend zusammenziehend etwas stechend, bittermandelölartig. Bei'm Einathmen nimmt man das Amylen nur in den oberen und hinteren Parthien des Gaumens wahr, an den übrigen Theilen des Mundes nur schwach. Die Inhalationen desselben haben nichts Unangenehmes, nichts Widriges. Anfänglich erregt die Einathmung Kitzel und Husten, die später schwinden.

Spec. Gewicht des flüssigen Amylen = 0,659 bei 56° Fahrenh. (Snow). Dampfdichte 2,42. Es ist sehr flüchtig und fängt bei wenigen Graden über Null an zu verdunsten. Es siedet bei 35° C., also um 2 Grade tiefer als die Blutwärme des Menschen beträgt. Balards Amylen zeigte 39° C. Siedepunkt. Frankland fand sein Amylen (durch Einwirkung von Zinkamalgam und Kalium auf Amylenjodid $C^{10}H^{10}J^2$ erhalten) bei 35° C. siedend. Im Wasser ist es nur sehr wenig löslich, mit wässrigem Weingeist mischt es sich in allen Verhältnissen. (Mit Blut mischt es sich nicht.)

Es ist sehr brennbar und verbrennt mit weisser, schwach leuchtender, etwas russender Flamme. Diese Brennbarkeit und rasche Verdunstung fordern zu grosser Vorsicht bei seiner Anwendung bei Licht auf.

Prüfung. Sie ergibt sich aus dem Angeführten. Namentlich sind spec. Gew. und Siedepunkt wichtige Kennzeichen der Aechtheit; das Amylen darf nicht gelb gefärbt sein.

Amylen $C^{10}H^{10}$ vereinigt sich direct mit HCl zu Amylenchlorwasserstoff = $C^{10}H^{10}$,HCl, welcher bei 85° C. siedet und durchaus verschieden ist vom Amylchlorid $C^{10}H^{11}Cl$.

Ebenso ist der Amylenjodwasserstoff $C^{10}H^{10}$,HJ, welcher bei 146° C. siedet, völlig verschieden vom Amyljodid $C^{10}H^{11}J$. Feuchtes Silberoxyd scheidet daraus das Jod ab und bildet Amylenhydrat $C^{10}H^{10}$,2HO, völlig verschieden vom Amylalkohol; es siedet zwischen 105 und 108° C. und hat das spec. Gew. 0,829 bei gewöhnlicher Temperatur. Neben dem Amylenhydrat bildet sich noch ein zweiter Körper, der Amylenäther = ($C^{10}H^{10}$,HO + $C^{10}H^{10}$,HO) oder das Diamylenhydrat = $C^{20}H^{20}$,2HO von 163° C. Siedepunkt und 0,909 spec. Gew. bei 0° C. (Wurtz).

Amylenbromid = $C^{10}H^{10}Br^2$. Entsteht bei Einwirkung des Broms auf abgekühltes Amylen. Oelartige Flüssigkeit, welche zwischen 170—175° C. siedet.

Amylenglykol.

Formel = $C^{10}H^{12}O^4$ = $C^{10}H^{10}O^2$,2HO. Aeq. = 104.

Zweisäuriger Alkohol, entdeckt 1858 von Wurtz.

Darstellung. Man lässt essigsaures Silberoxyd auf Amylenbromid wirken und zerlegt den erzeugten essigsauren Amylenglykoläther durch Kalihydrat.

Eigenschaften. Der Amylenglykol ist ein farbloser Syrup von bitterem Geschmack; bei starker Abkühlung wird er fest. Spec. Gew. 0,987 bei 0° C. Siedet bei 177° C. und destillirt unverändert. Löslich in Wasser, Weingeist und Aether in allen Verhältnissen. Mit Wasser verdünnt und mit Salpetersäure behandelt oder mit Platinschwarz in Berührung, gibt er Butylactinsäure und Kohlensäure.

Zweifach essigsaurer Amylenglykoläther = $C^{10}H^{10}O^2$,$2C^4H^3O^3$ ist eine farblose neutrale Flüssigkeit, unlöslich im Wasser, über 200° C. siedend.

Angelicasäure.

Formel = $C^{10}H^8O^4$ = HO,$C^{10}H^7O^3$. Aeq. = 100.

Vom jüngeren A. Buchner entdeckt. Findet sich in der Wurzel von Angelica Archangelica und nach Gerhardt auch in dem ätherischen Oele der Blüthen von Anthemis nobilis, darin begleitet von Angelicaaldehyd $C^{10}H^8O^2$ und einem öligen Kohlenwasserstoffe $C^{20}H^{16}$.

Darstellung. Man kocht die Angelicawurzel mit 8 Proc. Kalk und der nöthigen Wassermenge, concentrirt die abgepresste und geklärte Abkochung, destillirt sie mit verdünnter SO^3, übersättigt das Destillat mit NaO,CO^2, concentrirt und destillirt mit SO^3. Auf dem Destillate schwimmt die Angelicasäure ölartig, während beigesellte Essigsäure und Valeriansäure nebst etwas Angelicasäure im Wasser gelöst bleiben. Bei'm Abkühlen kryst. die Angelicasäure.

Eigenschaften. Farblose Nadeln, die bei 45° C. zu einem farblosen Oele schmelzen. Geruch essigsäure- und valeriansäureartig; Geschmack beissend scharf und sauer. Siedet bei 191° C. Mit wässriger Schwefelsäure erhitzt, destillirt sie schon bei 120—130° C. Mit Kalihydrat geschmolzen, gibt sie essigsaures und propionsaures Kali.

Angelicasäureanhydrid $C^{10}H^7O^3,C^{10}H^7O^3$ ist ölig und siedet bei 280°.

Angelicasäureäther $C^4H^5O,C^{10}H^7O^3$ riecht nach faulen Aepfeln.

Lipinsäure = $C^{10}H^8O^8$ siehe S. 241.

Valerylen = $C^{10}H^8$. Aeq. = 68.

Entsteht bei mehrstündiger Erhitzung des einfach gebromten Amylens $C^{10}H^9Br$ mit heissgesättigter alkoholischer Kalilösung in geschlossenen Röhren bei 140° C. Farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, von lauchartigem Geruch, viel geringerem spec. Gew. als das des Wassers und 45° C. Siedepunkt bei 0,745 Mm. Druck. Verbindet sich direct mit Brom zu dem öligen $C^{10}H^8Br^2$ und dem noch bei — 10° C. flüssigen $C^{10}H^8Br^4$. Das Valerylen $C^{10}H^8$ ist also vieratomig (Reboul).

VI. Capronalkohol (Hexylalkohol) und seine Abkömmlinge.

Die Capronsäure $C^{12}H^{12}O^4$ wurde von Chevreul schon vor längerer Zeit in der Ziegenbutter entdeckt; den entsprechenden Alkohol $C^{12}H^{14}O^2$ entdeckte erst 1853 Faget in dem weniger flüchtigen Antheile des Fuselôls vom Weintresterbranntwein. Erlenmeyer und Wancklyn stellten 1862 den Hexylalkohol aus Mannit = $C^{12}H^{14}O^2$ dar, indem sie letzteren im Kohlensäurestrome mit überschüssiger concentrirter HJ erhitzten und das überdestillirte flüssige Hexyljodid $C^{12}H^{13}J$ mit Silberoxyd und Wasser behandelten. Gleichzeitig erhielten Cahours und Pelouze Capronalkohol aus dem Caproylwasserstoff $C^{12}H^{14}$, welchen sie aus amerikanischem Steinöl durch fractionirte Destillation isolirten, durch Behandlung mit Jod in Caproyljodid überführten, aus welchem sie dann essigsaures Caproyloxyd und reinen Caproylalkohol gewannen.

Der Capronalkohol (Hexylalkohol, Caproylalkohol) $C^{12}H^{14}O^2$ = $C^{12}H^{13}O,HO$ (Aeq. = 102) ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von fuseligem Geruch (nach Cahours und Pelouze), von angenehm obstartigem Geruch (Erlenmeyer und Wancklyn). Spec. Gew. = 0,833 bei 0° C., = 0,820 bei 17° C. Siedet zwischen 148 und 154° C. (Faget), bei 150 bis 152° C. (C. u. P.), schon bei 137° C. (E. u. W.). Die Flüssigkeit mit 137° C. Siedepunkt ist wahrscheinlich Hexylendihydrat $C^{12}H^{12},H^2O^2$. Unlöslich im Wasser. Schmelzendes Kalihydrat verwandelt denselben unter Entwickelung von Wasserstoffgas in capronsaures Kali. Mit HO,SO^3 gibt er Capronätherschwefelsäure.

Caproylwasserstoff (Hexylwasserstoff) = $C^{12}H^{14}$, Aeq. = 86, ist eine farblose ätherische Flüssigkeit von 0,669 spec. Gew. bei 18° C. und von 68° C. Siedepunkt. Bildet den Hauptbestandtheil des amerikanischen Erdöls (A. Cahours und J. Pelouze). Dient als Leuchtmaterial.

Caproylamin (Hexylamin) = $C^{12}H^{13},H^{2}N$, ist eine farblose aromatisch-ammoniakalische Flüssigkeit von ätzendem, brennenden Geschmack, 0,768 spec. Gew. bei 17° C., 125 bis 128° C. Siedepunkt, ziemlich leicht löslich im Wasser. Bildet mit Salzsäure krystallisirbares $C^{12}H^{15}N,HCl$.

Caprolen (Hexylen) = $C^{12}H^{12}$, Aeq. = 84, entsteht bei Einwirkung von weingeistiger Lösung des KO,HO auf Hexyljodid. Es ist eine dünne, dem Amylen ähnliche ätherische Flüssigkeit, die bei 68—70° C. siedet und mit Brom eine im Wasser untersinkende ölige Verbindung $C^{12}H^{12}Br^{2}$ bildet.

Capronglykol oder Hexylenglykol = $C^{12}H^{14}O^{4}$ = $C^{12}H^{12}O^{2},2HO$, entseht bei Destillation des essigsauren Hexylenglykoläthers $C^{12}H^{12}O^{2}$, $2C^{4}H^{3}O^{3}$ mit Kalilauge, der letztere Aether bei Behandlung des Bromhexylens $C^{12}H^{12}Br^{2}$ mit essigsaurem Silberoxyd und das Bromhexylen bei Einwirkung von Brom auf abgekühltes Hexylen. Der Hexylenglykol ist eine farblose, dicke Flüssigkeit, nach allen Verhältnissen mischbar mit Wasser, Weingeist und Aether, unzersetzt destillirbar und bei 207° C. siedend. Bei ihm hröt also die Anomalie in den Siedepunkten der Glykole auf). Spec. Gew. = 0,9669 bei 0° C. Das Hexylenoxyd = $C^{12}H^{12}O^{2}$ riecht ätherartig und siedet bei 115° C. Das Diallylhydrat $C^{12}H^{10},4HO$ ist isomer mit dem Hxeylenglykol. Es hat nur 0,9202 spec. Gew. (Wurtz). Vergl. S. 227 bei Allyl.

Capronaldehyd (Hexylaldehyd) = $C^{12}H^{12}O^{2}$, entsteht bei Destillation des Hexylalkohols (von Erlenmeyer) mit $KO,Cr^{2}O^{6}$ und verdünnter SO^{3}. Farblose Flüssigkeit von Obstgeruch, 0,830 spec. Gew. bei 0° C. und 127° C. Siedepunkt. Liefert bei der Behandlungmit $KO,Cr^{2}O^{6}$ und HO,SO^{3} keine Capronsäure, sondern Buttersäure, Essigsäure und Kohlensäure.

Capronsäure = $C^{12}H^{12}O^{4}$ = $HO,C^{12}H^{11}O^{3}$, Aeq. = 116. Findet sich mit Glycerin verbunden in der Butter der Ziege und in der Cocosbutter, frei im Limburger Käse. Sie entsteht bei Einwirkung der Salpetersäure auf Oelsäure, Rüböl, Mohnöl, Oenanthol, Caseïn. Künstlich erhält man sie durch Kochen des Cyanamyls $C^{10}H^{11}C^{2}N$ mit weingeistiger Kalilösung, wobei der Stickstoff, mit H zu Ammoniak vereinigt, entweicht.

Die Capronsäure ist ein lacmusröthendes, sehr dünnflüssiges, wasserhelles Oel von 0,931 spec. Gew. bei 15° C., noch flüssig bei — 9° C. Siedet bei 200° C. Riecht nach Schweiss und wie schwacher Essig. Brennt wie ein ätherisches Oel. Löslich in 960 Theilen Wasser bei 7° C.

Capronsäureanhydrid = $C^{12}H^{11}O^{3},C^{12}H^{11}O^{8}$ ist ein nach Cocosnussöl riechendes Oel.

Capronsaures Kali = $KO,C^{12}H^{11}O^{3}$ gibt mit Wasser eine durchsichtige Gallerte, die bei'm Erwärmen undurchsichtig wird.

Capronsaurer Baryt = $BaO,C^{12}H^{11}O^{3}$, bildet weisse, glänzende, sechsseitige Blättchen, feucht von Schweissgeruch, löslich in 12 Theilen kalten Wassers.

Capronsaures Silberoxyd = $AgO,C^{12}H^{11}O^{3}$, ist ein weisser käsiger Niederschlag, löslich in siedendem Wasser, daraus krystallisirend.

Leucinsäure = $C^{12}H^{12}O^{6}$, Aeq. = 132, entdeckt von Strecker. Entsteht bei Behandlung des Leucins $C^{12}H^{13}NO^{4}$ (der Amidocapronsäure) mit mit salpetriger Säure. Farblose Nadeln, bei 73° C. schmelzend, bei 100° C. sublimirend. Leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether, reagirt stark sauer, schmeckt schwach bitter. Von den ähnlichen milchsauren Salzen unterscheiden sich die leucinsauren Salze durch geringere Löslichkeit im Wasser und grössere Löslichkeit im Weingeist.

Leucinsaures Zinkoxyd = $ZnO,C^{12}H^{11}O^{5}+HO$, löst sich in 300 Th. Wasser von 16° C. Ueber das Leucin später.

Adipinsäure = $C^{12}H^{10}O^{8}$ siehe S. 241.
Keine dieser Verbindungen hat bis jetzt medicinische Anwendung gefunden.

VII. Oenanthalkohol und Abkömmlinge desselben.

Der Geruch der Weine rührt von ätherartigen und ätherischöligen Beimengungen her, unter denen der schon von Aubergier 1821 bemerkte, später von Liebig und Pelouze untersuchte sogenannte Oenanthäther die bekannteste ist.

Letztere gaben demselben die Formel $C^{18}H^{18}O^{3}$ und der daraus vom Aethyläther getrennten Säure die Formel $C^{14}H^{14}O^{3}$. Fischer zeigte (1861), dass dieser Aether gewöhnliche Caprylsäure $= C^{16}H^{15}O^{3}$ und Caprinsäure $= C^{20}H^{14}O^{3}$ an Aethyloxyd $C^{4}H^{5}O$ gebunden enthalte.

Laurent beschrieb 1837 unter dem Namen Acide azoléique eine flüchtige Säure, die er als Oxydationsprodukt der Oelsäure durch NO^{5} erhalten hatte. Tilloy erhielt dieselbe Säure bei'm Kochen des Ricinusöls mit Salpetersäure und nannte sie Oenanthylsäure; ihre Formel fand er $= C^{14}H^{14}O^{4}$. Den Aldehyd dieser Säure, das Oenanthol $= C^{14}H^{14}O^{2}$ entdeckten schon 1827 Bussy und Lecanu unter den Produkten der trockenen Destillation des Ricinusöls; den entsprechenden Oenanthalkohol $= C^{14}H^{16}O^{2}$ fand erst Faget 1862 im Weintresterfuselöl und in demselben Jahre stellten ihn Bouis und Carlet durch Reduction des Oenanthols mittelst Zinks und Eisessigs dar.

Schorlemmer isolirte aus den öligen Destillationsprodukten der Cannelkohle von Wigan (Lancashire) die vier ätherischöligen Kohlenwasserstoffe: Amylwasserstoff $C^{10}H^{12}$, Hexylwasserstoff $C^{12}H^{14}$ (siedet zwischen 68—70° C.), Oenanthylwasserstoff (Heptylwasserstoff) $= C^{14}H^{16}$ (siedet zwischen 98—99° C.) und Caprylwasserstoff (Octylwasserstoff) $= C^{16}H^{18}$ (siedet zwischen 119—120° C.). Durch Einwirkung von Chlor unter Mithülfe von Jod stellte er aus dem $C^{14}H^{16}$ das Oenanthylchlorid $C^{14}H^{15}Cl$ (Heptylchlorid), aus diesem das essigsaure Oenanthyloxyd (den Heptylessigäther) $= C^{14}H^{15}O,C^{4}H^{3}O^{3}$, den Oenanthalkohol (Heptylalkohol) und das Oenanthylen oder Heptylen $= C^{14}H^{14}$ dar, welches letztere mit Brom die Verbindung $C^{14}H^{14}Br^{2}$ liefert.

Der Oenanthalkohol (Oenanthylalkohol) $= C^{14}H^{16}O^{2}$, Aeq. $= 116$, ist ein farbloses, flüchtiges Oel, leichter als Wasser, bei 168° C. siedend. Essigs. Oenanthäther $= C^{14}H^{15}O,C^{4}H^{3}O^{3}$ hat Birnengeruch.

Oenanthylamin $= C^{14}H^{15},H^{2}N$, ist ein basisches Oel von 144 bis 148° C. Siedepunkt.

Der Oenanthaldehyd (das Oenanthol) $= C^{14}H^{14}O^{2}$, Aeq. $= 114$, ist farblos, ätherisch-ölig, von starkem Geruch, scharfem brennenden Geschmack, spec. Gew. 0,827 bei 17° C. und siedet bei 155° C.

Die Oenanthsäure (Oenanthylsäure) $= C^{14}H^{14}O^{4}$, Aeq. $= 130$, ist ein nach Stockfisch riechendes saures Oel, von stechendem Geschmack und 212° C. Siedepunkt. Ihr Anhydrid $C^{14}H^{13}O^{3},C^{14}H^{13}O^{3}$ ist ölig und riecht wie ranzige Butter.

Das Oenanthylen (Oenanthen) $= C^{14}H^{14}$, Aeq. $= 98$, ist ein dünnes ätherisches Oel von Lauchgeruch, leichter als Wasser und siedet bei 95° C.

Der Oenanthylwasserstoff $= C^{14}H^{16}$, Aeq. $= 100$, findet sich im amerikanischen Erdöl; er erscheint als farbloses dünnflüssiges Oel von 0,699 spec. Gew. bei 16° C. und siedet bei 92° C.

Pimitinsäure $= C^{14}H^{12}O^{8}$, siehe S. 241.

Pharmaceutische Anwendung findet noch keine dieser Flüssigkeiten; doch verdient das Oenanthol in dieser Beziehung Beachtung.

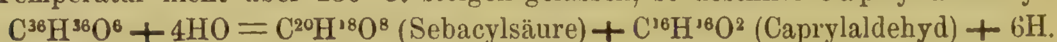
VIII. Caprylalkohol und seine Abkömmlinge.

Der Caprylalkohol = $C^{16}H^{18}O^2$, Aeq. = 130 entsteht nach Bouis bei raschem Erhitzen von Ricinusöl mit Ueberschuss eines Aetzalkalis. Die Ricinölsäure $C^{36}H^{34}O^6$ zerlegt sich dabei wie folgt:



$$C^{36}H^{34}O^6 + 2(KO,HO) = C^{16}H^{18}O^2 + 2H + (2KO,C^{20}H^{16}O^6).$$

Die letztere Verbindung, das sebacylsaure Kali, bleibt in der Retorte zurück und der Caprylalkohol destillirt über. Wird sehr langsam destillirt und die Temperatur nicht über 230° C. steigen gelassen, so destillirt Caprylaldehyd.



$$C^{36}H^{36}O^6 + 4HO = C^{20}H^{18}O^8 \text{ (Sebacylsäure)} + C^{16}H^{16}O^2 \text{ (Caprylaldehyd)} + 6H.$$

Der Caprylalkohol = $C^{16}H^{18}O^2$ = $C^{16}H^{17}O,HO$, ist eine farblose, ätherischölige Flüssigkeit, von starkem, lange anhaftenden Geruch, unlöslich in Wasser. Spec. Gew. 0,823 bei 17° C. und 180° bis 184° C. Siedepunkt. Salpetersäure oxydirt denselben zu Caprylsäure $C^{16}H^{16}O^4$, Oenanthsäure $C^{14}H^{14}O^4$ und Buttersäure $C^8H^8O^4$.

Chlorcapryl = $C^{16}H^{17}Cl$, erscheint als farblose Flüssigkeit von 0,895 spec. Gew. bei 16° C. und siedet bei 170° C.

Caprylamin = $C^{16}H^{17},H^2N$, Aeq. = 129, ist eine ölartige flüchtige Basis von 170° C. Siedepunkt.

Caprylaldehyd = $C^{16}H^{16}O^2$, Aeq. = 128, ist eine farblose von Flüssigkeit starkem Bananengeruch und ätzendem Geschmack. Zeigt das spec. Gew. 0,818 bei 19° C. und 171° C. Siedepunkt.

Caprylsäure = $C^{16}H^{16}O^4$, Aeq. = 144, findet sich mit Glycerin verbunden in der Kuhbutter, im Cocosnussöl und als Hydrat im Fuselöl. Sie krystallirt in Nadeln und Blättchen, schmilzt bei 13° C. zu farblosem Oel von schwachem Käsegeruch, siedet bei 236° C., destillirt unverändert und ist im Wasser sehr schwer löslich.

Caprylsaurer Baryt = $BaO,C^{16}H^{15}O^3$ krystallisirt in Prismen oder körnigen Anhäufungen.

Caprylen = $C^{16}H^{16}$, Aeq. = 112, erscheint als ein ätherisches Oel von 0,723 spec. Gew. bei 17° C. und siedet zwischen 118° bis 120° C.

Caprylwasserstoff = $C^{16}H^{18}$, Aeq. = 144, findet sich im amerikanischen Steinöl. Spec. Gew. 0,726 bei 15° C. Siedet bei 116 bis 118° C.

Korksäure = $C^{16}H^{15}O^8$, siehe S. 241.

Keine dieser Verbindungen ist bis jetzt officinell.

IX. Pelargonalkohol und seine Abkömmlinge.

Das zuerst von Recluz 1827 dargestellte flüchtige Oel des Pelargonium roseum hat Rosengeruch und ist krystallisirbar. Pless entdeckte darin 1846 die Pelargonsäure = $C^{18}H^{18}O^4$ = $HO,C^{18}H^{17}O^3$. Redtenbacher fand diese Säure unter den Oxydationsprodukten der Oelsäure und Choloidinsäure, Cahours und Gerhardt fanden sie unter denen des ätherischen Rautenöls und Alex. Müller und O. Hesse unter den Fäulnissprodukten der Bierhefe. A. Cahours und J. Pelouze isolirten 1863 aus dem amerikanischen Erdöl den Pelargylwaserstoff $C^{18}H^{20}$ (Nonylwasserstoff), ein citronenartig riechendes ätherisches Oel von 0,741 spec. Gew. bei 15° C. und 136° bis 138° C. Siedepunkt. Durch Behandlung mit Chlor verwandelten sie dasselbe in Chlorpelargyl $C^{18}H^{19}Cl$ (aromatische Flüssigkeit von

0,899 spec. Gew. bei 16° C. und 196° C. Siedepunkt). Mit essigsaurem Kali bei 150° C. behandelt, gibt das $C^{18}H^{19}Cl$ den fruchtartig riechenden essigsauren Pelargonäther von 210° C Siedepunkt und aus ihm erhält man durch Kochen mit Kali den Pelargonalkohol (Pelargyl- oder Nonylalkohol) $C^{18}H^{20}O^{2}$ als leichtes, gegen 200° C. siedendes Oel. Ueber Lepargylsäure oder Anchoïnsäure = $C^{18}H^{16}O^{8}$ siehe S. 241.

Die Pelargonsäure = $C^{18}H^{18}O^{4}$, Aeq. = 158, ist ein farbloses, leicht gerinnendes, saures Oel, das bei 260° C. unzersetzt destillirt. Sehr schwer löslich in Wasser. Das Anhydrid derselben = $C^{18}H^{17}O^{3},C^{18}H^{17}O^{3}$ ist krystallisirbar, von ranzig gewürzhaftem Geruch.

Pelargonsaurer Baryt = $BaO,C^{18}H^{17}O^{3}$ krystallisirt in Blättchen.

X. Caprinsäure und ätherisches Rautenöl.

Chevreul entdeckte 1818 in der Kuhbutter die Caprinsäure = $C^{20}H^{20}O^{4}$ = $HO,C^{20}H^{19}O^{3}$. Später wurde dieselbe aufgefunden im Cocosöl, Leberthran, limburger Käse, schottischen Fuselöl, Fuselöl aus Roggen und Mais, Kastoffelfuselöl, sogenannten Weinbeerenöl und in der Runkelrübenmelasse. Sie ist eins der Oxydationsprodukte der Oelsäure, der Choloidinsäure und des ätherischen Rautenöls durch Salpetersäure.

Die Caprinsäure bildet weisse feine Nadeln, die bei 27° C. erweichen und bei 46° C. völlig zu gelbem Oel schmelzen. Spec. Gew. bei 18° C. = 0,91. Von Bocksgeruch und saurem, brennend widrigen Geschmack. Bedarf gegen 1000 Theile kalten Wassers zur Lösung.

Caprinsaurer Baryt = $BaO,C^{20}H^{19}O^{3}$, bildet farblose Nadeln, die in 200 Theilen Wasser von 20° C. löslich sind.

Das ätherische Oel der Gartenraute (Ruta graveolens) steht in naher Beziehung zur Caprinsäure, indem es nach Gerhardt und Cahours mit NO^{5} behandelt Caprinsäure, Pelargon-, Capryl- und Oenanthylsäure und nach Wagner auch Kork- und Sebacylsäure liefert. Harbordt nimmt im Rautenöl als Hauptbestandtheil das bei 228° C. siedende Methylcaprinol = $C^{20}H^{19}(C^{2}H^{3})O^{4}$ an. Greville Williams fand im Rautenöl das Oel $C^{22}H^{22}O^{2}$ (seinen Euodylaldehyd), bei 213° C. siedend, ferner ein Oel $C^{24}H^{24}O^{2}$ (Laurylaldehyd), bei 232° C. siedend, sodann ein sauerstoffhaltiges, dem Borneol ähnliches Oel und ein sauerstofffreies, dem Terpenthinöl isomeres Oel.

Aus dem zwischen 205—240° C. destillirenden Antheile des Rautenöls lassen sich nach Hallwachs durch wässriges schwefligsaures Ammoniak Krystalle abscheiden, die mit Kalilauge behandelt ein Oel liefern, welches gereinigt den Siedepunkt 213° bis 216° C. und die Formel $C^{22}H^{22}O^{2}$ besitzt (Euodylaldehyd).

Das rohe Rautenöl ist grünlichgelb, hat bei 18° C. das spec. Gew. = 0,837, beginnt bei 160° C. zu sieden und der Siedepunkt steigt bis 240° C.

Caprinylwasserstoff oder Rutylwasserstoff — $C^{20}H^{22}$ fanden Cahours und Pelouze im nordamerikanischen Erdöl. Spec. Gewicht = 0,757 bei 16° C. Siedet bei 160° C. Riecht citronenähnlich. Liefert, mit Chlor behandelt, Caprinylchlorid oder Rutylchlorid $C^{20}H^{21}Cl$, bei 204° C. siedend.

Euodylwasserstoff = $C^{22}H^{24}$ findet sich ebenfalls im amerikanischen Erdöl. Spec. Gew. 0,766 bei 16° C. Siedet bei 180° bis 182° C. Gibt mit Chlor behandelt Euodylchlorid $C^{22}H^{23}Cl$ von 220° bis 224° C. Siedepunkt.

XI. Steinöl oder Erdöl. Petroleum. Ol. petrae. Naphta.

Ueber dessen Vorkommen vergl. Bd. I. S. 22.

Das spec. Gewicht der gereinigten Naphta von Amiano fand Saussure = 0,753 bei 16° C., den Siedepunkt derselben von 70—89° C. steigend.

Persisches Petroleum zerlegten Blanchet und Sell in einen Kohlenwasserstoff mit 85,4 Proc. C und 14,3 Proc. H. von 94° C. Siedepunkt und 0,749 spec. Gewicht und in einen zweiten von 0,849 spec. Gewicht, 215° C. Siedepunkt, aus 87,7 Proc. C und 13 Proc. H bestehend.

Grégory fand im butterartigen Petroleum von Rangoon viel Paraffin und ein dem Eupion ähnliches Oel von 0,744 spec. Gew. und 82° C. Siedepunkt.

Das Steinöl von Sehnde unweit Hannover enthält nach Bussenius und Eisenstuck die Kohlenwasserstoffe $C^{16}H^{10}$ (Petrol), $C^{18}H^{12}$ und $C^{16}H^{16}$. Warren de la Rue und Hugo Müller fanden im Erdöl von Burmah Xylol = $C^{16}H^{10}$; letzterer und Beilstein erklärten auch das Petrol für einerlei mit Xylol.

Das galizische Steinöl ist nach Freund und Pebal zusammengesetzt aus Homologen des ölbildenden Gases nC^4H^4, aus Gliedern der Phenylreihe, vom Benzol $C^{12}H^6$ aufwärts bis zum Cymol $C^{20}H^{14}$ und aus Homologen der Phenylsäure $C^{12}H^6O^2$.

Das amerikanische Erdöl enthält nach Cahours und Pelouze: Butylwasserstoff C^8H^{10}, spec. Gew. = 0,600 bei 0°, siedet bei etwas über 0° C.; Amylwasserstoff $C^{10}H^{12}$, spec. Gew. = 0,628 bei 18°, Siedepunkt 30° C., gefundene Dampfdichte = 2,557 (berechnete 2,535); Caproylwasserstoff $C^{12}H^{14}$, spec. Gew. = 0,669, Siedep. 68° C., gef. Dampfd. = 3,055 (berechnete 3,029); Oenanthylwasserstoff $C^{14}H^{16}$, spec. Gew. = 0,699 bei 16° C., Siedep. 93° C., gef. Dampfd. = 3,600 (berechnete 3,521); Caprylwasserstoff $C^{16}H^{18}$, spec. Gew. = 0,726 bei 15° C.,

Siedep. 117° C., gef. Dampfd. = 4,010 (berechnete 4,015); Pelargylwasserstoff $C^{18}H^{20}$, spec. Gew. = 0,741, Siedep. 137° C., gef. Dampfd. 4.541 (berechnete 4,508); Caprinylwasserstoff (oder Rutylwasserstoff) $C^{20}H^{22}$, spec. Gew. = 0,757 bei 16° C., Siedep. 160° C., gef. Dampfd. = 5,040 (berechnete 5,001); Euodylwasserstoff $C^{22}H^{24}$ (oder Undecylwasserstoff), spec. Gew. = 0,766, Siedep. 181° C., gef. Dampfd. = 5,458 (berechnete 5,496); Laurylwasserstoff $C^{24}H^{26}$, spec. Gew. = 0,778 bei 20° C., Siedep. 199° C., gef. Dampfd. = 5,972 (berechnete 5,987); Cocinylwasserstoff $C^{26}H^{28}$, spec. Gew. = 0,796 bei 17° C., Siedep. 219° C., gef. Dampfd. = 6,569 (berechnete 6,481); Myristylwasserstoff $C^{28}H^{30}$, spec. Gew. = 0,809 bei 20° C., Siedep. 238° C., gef. Dampfd. = 7,019 (berechnete 6,974); Benylwasserstoff $C^{30}H^{32}$, spec. Gew. = 0,825 bei 19° C., Siedep. 260° C., gef. Dampfd. = 7,526 (berechnete 7,467); Palmitylwasserstoff $C^{32}H^{34}$, Siedep. gegen 280° C., gef. Dampfd. = 8,078 (berechnete 7,961); endlich Paraffin.

Von dem Butyl- bis Euodylwasserstoff ist schon S. 234—258 die Rede gewesen. Die Kohlenwasserstoffe $C^{24}H^{26}$, $C^{26}H^{28}$, $C^{28}H^{30}$ und $C^{30}H^{32}$ sind dem Terpenthinöl ähnlich und geben mit Chlor behandelt die Chloride $C^{24}H^{25}Cl$ (Laurylchlorid), $C^{26}H^{27}Cl$ (Cocinylchlorid), $C^{28}H^{29}Cl$ (Myristylchlorid) und $C^{30}H^{31}Cl$ (Benylchlorid), welches letztere bei 300° C. siedet (Cahours und Pelouze). Caproyl- und Amylwasserstoff bilden die Hauptbestandtheile der amerikanischen Erdöle; Benzol und seine Homologen fehlen darin.

Es ist bekannt, dass die Steinölquellen viel Sumpfgas C^2H^4 ausdunsten, welches sich entzünden lässt; so soll das ganze Feld um Baku (in Kaukasien) durch brennendes Sumpfgas zuweilen in weissblauen Flammen stehen (Atesch-gah, grosse Feuer).

Prüfung. Ol. Petrae album soll nach Geiger das spec. Gew. 0,76, Ol. Petrae rubrum nach Zeller 0,841 spec. Gew. haben. Es darf sich durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure nicht bräunen.

Anwendung. Aeusserlich, so wie zur Aufbewahrung des Natriums und Kaliums. Als Leuchtmaterial.

Paraffin.

Entdeckt von Reichenbach 1830.

Vorkommen. Im Theer von Rothbuchenholz und Weisstannenholz, im brenzlichen Thieröl, im Dippel'schen Oel, in Butyrum Cerae, in den brenz-

lichen Oelen aus bituminösen Schiefern, im Petroleum von Rangoon, von Nordamerika, von Tegernsee, in den brenzlichen Oelen des Torfs und der Braunkohlen.

Die Birmanische Naphta enthält flüchtige Oele von 0,627 bis 0,850 spec. Gew., von 27° bis 200° C. Siedepunkt, sowie Paraffin, jenseits 200° C. siedend; letzteres wird in Belmont fabrikmässig abgeschieden und als Belmontin, zu Kerzen verarbeitet, in den Handel gebracht.

Abscheidung des Paraffins aus dem Braunkohlentheer.

Durch Behandlung mit Eisenvitriollösung entfernt man aus dem Theer Ammoniak und HS, treibt dann mittelst überhitzter Wasserdämpfe in Destillirapparaten die flüchtigen Bestandtheile aus dem Theer ab und erhält so nacheinander:

1) Essenz, von 0,70 bis 0,86 spec. Gewicht,
2) Schmieröl (lubricating oil) von 0,865—0,900 spec. Gewicht und
3) Paraffin von 0,900—0,930 spec. Gewicht.

Jedes dieser Produkte wird für sich mit 4—8 Procent concentrirter Schwefelsäure in liegenden bleiernen Mischmaschinen bei 60° C. geschüttelt, dann vom Rückstande getrennt, mit 2—4 Proc. Aetzkalilauge von 1,53 spec. Gewicht in eisernen Gefässen gemischt und abermals mit erhitztem Wasserdampf destillirt.

So erhält man Mineralöl oder Photogen von 0,820 spec. Gewicht, Solaröl von 0,86—0,87 spec. Gew., die beide zum Brennen in Lampen dienen und Schmieröl.

Das rohe Paraffin wird im Keller bei möglichst niedriger Temperatur 3—4 Wochen stehen gelassen, wo es in grossen Tafeln krystallisirt. Mittelst Centrifugalmaschinen wird es von anhängendem Oel befreit, dann geschmolzen, in Tafeln gegossen und in einer kalten hydraulischen Presse einem sehr starken Drucke ausgesetzt. Nun schmilzt man es, mischt es bei 180° C. mit 50 Procent concentrirter Schwefelsäure, lässt das Paraffin nach 2 Stunden von der Säure ab und wäscht es mit Wasser. In Kuchen gegossen, wird es zwischen Haartüchern in warmer hydraulischer Presse gepresst, abermals geschmolzen, mit ½ Procent Stearin gemischt, 2 Stunden lang mit 70 Procent concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, von der Säure getrennt, und mit Wasser gewaschen, dann abermals mit ½ Procent Stearin zusammengeschmolzen und mit 1 Proc. Aetzkalilauge von 1,38 gemischt. Nach 2 Stunden wird das wasserklare Paraffin von den Unreinigkeiten abgegossen (Wagenmann).

Auch durch Destillation im Vacuum reinigt man das Paraffin. Die Gewinnung und Reinigung gründet sich auf die Indifferenz des Paraffins, welches eben davon (von parum affinitatis) seinen Namen hat.

Eigenschaften des Paraffins. Dasselbe krystallisirt in zarten farblosen Blättchen, die sich trichterförmig zusammenrollen. Ohne Geruch und Geschmack; schwach fettig anzufühlen, ohne abzuschmutzen. Schmilzt zu farblos klarem Oel, das zu halbdurchsichtiger Masse gesteht. Sein Siedepunkt liegt sehr hoch; es verflüchtigt sich als weisser Dampf, der sich nicht gern tropfenförmig anlegt. Verdunstet bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Der Flamme genähert schmilzt es und tropft ab, ohne sich zu entzünden. Im Platinlöffel erhitzt, brennt es mit heller schöner Flamme, ohne den geringsten Russrauch und ohne Rückstand zu lassen. Ein damit getränkter Docht brennt ohne Geruch wie eine Wachskerze. Es ist unlöslich in Wasser. 100 Theile absoluten Alkohols lösen bei Siedehitze 3,5 Theile Paraffin; 100 Theile Aether bei 25° C. lösen 140 Theile desselben; diese Lösungen reagiren neutral.

Säuren und Alkalien, Phosphor und Kalium sind ohne Wirkung auf Paraffin (Reichenbach).

Wird aber in geschmolzenes Paraffin Chlorgas geleitet, so verliert es Wasserstoff, es entsteht HCl und gechlortes Paraffin (Bolley).

Mit stärkster Salpetersäure behandelt, liefert das Paraffin etwas Buttersäure und Bernsteinsäure (Filipuzzi).

Der Schmelzpunkt des Paraffins ist je nach der Abstammung des letzteren verschieden. Reichenbach fand ihn = 43°,75 C. (spec. Gewicht = 0,870); P. Duffy = 43°,5 C., Lewy = 46°,8 C. (spec. Gew. 0,89, Siedepunkt 370—380° C., Formel = $C^{40}H^{42}$); Th. Anderson fand 45°,5 C. (P. aus Bogheadkohle), 46°,7 (P. aus Torf), 52° C. (P. aus Bogheadkohle), bis 61° C. (P. aus Rangoontheer); Bunsen fand 46°,3 C. und Gregory 55° C. (Petrolparaffin von 0,915 spec. Gew.). Anderson hält die Paraffine für Gemenge isomerer Kohlenwasserstoffe C^nH^n mit ihren Hydrüren C^nH^{n+2} z. B. $C^{40}H^{42}$ etc.

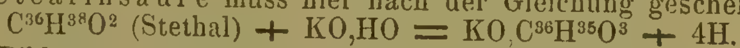
Anwendung. Zu Kerzen. Hierzu muss das Paraffin wenigstens einen Schmelzpunkt = 50° C. besitzen. Wagenmann's Paraffin in Primtafeln schmilzt erst bei 53° C. Die Paraffinkerzen müssen hart, geruchlos, alabasterartig weiss sein und grosse Leuchtkraft besitzen. Oft finden sich dem Paraffin bis 20 Proc. Stearinsäure beigemengt; die weingeistige Lösungen solcher verfälschten Waare röthet Lacmus.

XII. Talgalkohole (Aethale), Talgsäuren und Oelsäuren.

Den vier talgartigen fetten Säuren: Laurinsäure $C^{24}H^{24}O^4$, Myristinsäure $C^{28}H^{28}O^4$, Palmitinsäure $C^{32}H^{32}O^4$ und Stearinsäure $C^{36}H^{36}O^4$ entsprechen die vier Alkohole $C^{24}H^{26}O^2$, $C^{28}H^{30}O^2$, $C^{32}H^{34}O^2$ und $C^{36}H^{38}O^2$, von denen nur der dritte, von Cheuvreul entdeckte, genauer bekannt ist und den Namen Cetylalkohol oder Aethal führt.

Heintz hat es wahrscheinlich gemacht, dass der Cetylalkohol im Walrath von den drei übrigen Talgalkoholen begleitet werde und hat den letzteren die Namen und Formeln Lethal (= $C^{24}H^{26}O^2$), Methal (= $C^{28}H^{30}O^2$) und Stethal (= $C^{36}H^{38}O^2$) zugetheilt. Diese Namen sind gebildet aus dem Namen Aethal, französisch éthal, dem erstbekannten unter ihnen und dem vorgesetzten Anfangsbuchstaben der entsprechenden Säuren; den Namen Aethal selbst bildete Chevreul aus den Namen Aether und Alkohol.

Der Walrath, von dem man bis dahin glaubte, dass er aus Cetin = palmitinsaurem Cetyläther = $C^{32}H^{33}O, C^{32}H^{31}O^3$ bestehe, liefert nach Heintz bei'm Erhitzen mit Natronhydrat nicht allein Palmitinsäure, sondern auch Laurinsäure, Myristinsäure und Stearinsäure, welche bei'm Verseifen des Cetins auf nassem Wege nicht erhalten werden. Die Bildung der Stearinsäure muss hier nach der Gleichung geschehen sein:



$$C^{36}H^{38}O^2 \text{ (Stethal)} + KO,HO = KO,C^{36}H^{35}O^3 + 4H.$$

Aehnliche Bildung gilt für die übrigen genannten Säuren.

Die Arachinsäure = $C^{40}H^{40}O^4$, die Talgsäure im Erdnussöl von Arachis hypogaea, setzt einen Alkohol = $C^{40}H^{42}O^2$ voraus, der noch aufzufinden ist.

Methode von Heintz zur Trennung der Talgsäuren.

Den Talg oder das Fett verseift man mit Aetzlauge und zerlegt die Seife durch Salzsäure. Die abgeschiedenen fetten Säuren löst man nach dem Abwaschen in so viel kochendem Alkohol, dass keine Ausscheidung derselben bei'm Erkalten stattfinden würde. Zur siedenden Lösung wird nun der dritte Theil vom Gewicht der fetten Säuren krystallisirten Bleizuckers, welcher in Alkohol gelöst ist, in kleinen Portionen zugefügt. Sollte schon in der siedenden Lösung ein Niederschlag entstehen, so setzt man etwas Essigsäure hinzu, bis das Gemisch wieder klar geworden ist und lässt erkalten. Den entstandenen Niederschlag (I.) filtrirt man ab und presst ihn aus. Die übrige Lösung fällt man durch einen geringen Ueberschuss der alkohol. Blei-

zuckerlösung, sammelt den Niederschlag (II.) für sich und presst ihn ebenfalls aus. Nr. I. wird andere Säuren enthalten müssen als Nr. II., falls, wie dies gewöhnlich der Fall ist, mehre fetten Säuren zugleich vorkommen. Zur weiteren, vollständigeren Trennung zersetzt man jeden der beiden Niederschläge für sich durch ein Gemisch von Weingeist und Salzsäure, trennt die Lösung der fetten Säuren durch Filtration vom Chlorblei, kocht dieselbe mit wässriger Kalilauge, entfernt den Weingeist durch Destillation und scheidet aus der rückständigen Seife durch Salzsäure die fetten Säuren. Die Säuren aus Nr. I. behandelt man in weingeistiger Lösung mit Bleizuckerlösung wie oben und erhält durch fractionirte Fällung zwei neue Portionen Ia. und Ib. Ebenso verfährt man mit den Säuren aus Nr. II., welche zwei Portionen IIa. und IIb. liefern.

Durch Wiederholung der fractionirten Fällung mit jeder der 4 Portionen erhält man 8 Fractionen, deren jede entweder eine besondere fette Säure enthält, oder von denen 2 oder 3 dieselbe Säure enthalten, welche Säuren nun durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt werden. Statt des Bleizuckers können mit geringer Modification des Verfahrens auch essigsaurer Baryt oder essigsaure Talkerde zur fractionirten Fällung der Talgsäuren benutzt werden.

Laurylverbindungen und Laurinsäure.

A. Cahours und J. Pelouze stellten 1862—1863 aus dem Laurylwasserstoff $C^{24}H^{26}$ des amerikanischen Erdöls (S. 259) durch Einwirkung von Chlor das Chlorauryl = $C^{24}H^{25}Cl$, eine fast geruchlose gelbliche Flüssigkeit von 244° C. Siedepunkt, dar, sowie das basische Lauramin. Die Laurinsäure $C^{24}H^{24}O^4$ hatte schon 1842 Marsson entdeckt.

Laurinsäure.

Syn.: Laurostearinsäure, Pichurimtalgsäure.

Formel = $C^{24}H^{24}O^4$ = $HO,C^{24}H^{23}O^3$. Aeq. = 200.

Vorkommen. Im Fett der Früchte von Laurus nobilis als Glycerid; im Fett der Pichurimbohnen, im Cocosnussöl (welches nach Oudemans viel Laurinsäure, wenig Palmitinsäure und Myristinsäure, sodann Caprin-, Capryl- und Capronsäure als Glyceride enthält), im Dikabrot (den Früchten von Mangifera gabonensis) und im Age oder Axin der Mexicaner (dem Fett von Coccus Axin).

Bildung. Bei'm Erhitzen von Aethal mit Kalk-Kalihydrat auf 275° bis 280° C. Heintz leitet es hierbei vom Lethal ab, Scharling hingegen nimmt an, dass das Aethal dabei unter Bildung von Stearin-, Palmitin-, Myristin-, Laurin- und Buttersäure zersetzt werde.

Abscheidung. Man kocht die gepulverten Lorbeeren 3—4 Mal mit Weingeist aus, presst und filtrirt möglichst heiss. Die nach 24 Stunden ausgeschiedene weissgelbe käsige Masse wäscht man mit kaltem Weingeist, krystallisirt aus heissem Weingeist um und presst zwischen Fliesspapier. Das noch beigemengte Harz trennt man durch Filtriren der geschmolzenen Masse und erhält so Laurostearin (Marsson). Aus käuflichem Lorbeeröl (Ol. Lauri unguinosum) erhält man nach Bolley Laurostearinsäure, indem man es auf weissen mit Glasscheiben bedeckten Porzellantellern dem Sonnenlichte aussetzt, wo die grüne Farbe des Oeles bald verschwindet und sich aus der durch

die Sonnenwärme geschmolzenen Fettmasse braune harte Bröckchen von Laurostearin abscheiden, die man abfiltrirt, im Weingeist löst und durch Fällen mit Wasser rein weiss erhält. (Ueber Laurostearin siehe S. 218).

Das Laurostearin (Laurin) verseift man nun mit Kalilauge, scheidet die Seife durch Kochsalz ab und zersetzt die heisse wässrige Lösung derselben mit Weinsäure. Die Laurinsäure erhebt sich als ein bei'm Erkalten erstarrendes Oel, welches durch wiederholtes Umschmelzen mit Wasser von anhängender Weinsäure befreit wird (Marsson).

Eigenschaften der Laurinsäure. Sie krystallisirt in seideglänzenden Nadeln oder fast durchscheinenden, büschelig oder drusig vereinigten Schuppen. Spec. Gew. = 0,883 bei 20° C. Schmilzt bei 43°,6 (Heintz). Verflüchtigt sich bei'm Kochen mit Wasser mit den Dämpfen desselben. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in starkem Weingeist und in Aether; die Lösungen röthen Lacmus Das Gemenge aus 4 Theilen Laurinsäure und 1 Theil Stearinsäure schmilzt schon bei 38°,5 C.; dasjenige aus 4 Theilen Laurinsäure und 1 Theil Palmitinsäure schon bei 37°,1 C. und dasjenige aus 7 Theilen Laurinsäure und 3 Th. Myristinsäure sogar bei 35°,1 C. (Heintz).

Laurinsaures Natron = $NaO,C^{24}H^{23}O^{3}$, ist ein weisses Pulver, welches nicht deutlich krystallisirt. Die weingeistige Lösung gesteht bei'm Erkalten zur weissen undurchsichtigen Gallerte; die concentrirte wässrige Lösung trübt sich durch viel Wasser.

Laurinsaurer Baryt = $BaO,C^{24}H^{23}O^{3}$ bildet weisse mikroskopische Blättchen und Nädelchen, löslich in 10864 Theilen Wasser von 17°,5 C., in 1982 Theilen kochenden Wasser, in 1468 Theilen kalten und in 211 Theilen siedenden Weingeist. Enthält 28,82 Proc. Baryt.

Laurinsaures Bleioxyd = $PbO,C^{24}H^{23}O^{3}$. Ein weisses lockeres Pulver oder schön perlglänzende Blättchen, unlöslich in Wasser, kaum löslich in kaltem Weingeist, ziemlich reichlich in kochendem. Schmilzt unter 100° C. zu farbloser Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Laurinsaures Silberoxyd = $AgO,C^{24}H^{23}O^{3}$. Weisses Pulver, aus mikroskopisch feinen Nädelchen bestehend, leicht löslich in Ammoniak.

Lauron (Laurostearon) = $C^{46}H^{46}O^{2}$ = $C^{24}H^{23}(C^{22}H^{23})O^{2}$, geht bei der Destillation des laurinsauren Kalkes in farblosen, im Retortenhalse erstarrenden Tropfen über. Weisse, bei 66° C. schmelzende Schuppen.

Das fette Lorbeeröl oder Loröl,

Oleum Lauri unguinosum, Huile de Laurier gras, Bay-Oil,

wird im Vaterlande des Lorbeerbaums durch Auskochen und Pressen der frischen Lorbeeren gewonnen. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Oel von Salbenconsistenz, und dunkelgrüner Farbe, das den eigenthümlichen Geruch der Lorbeeren und einen bitteren Geschmack besitzt. Es ist im Aether leicht löslich und enthält neben fettem Oel und Laurostearin auch ätherisches Oel und Chlorophyll. Aus frischen und alten Lorbeeren zieht siedender Weingeist von 85 bis 90 Proc. krystallisirbares Laurocerin (= $C^{44}H^{30}O^{6}$ nach Delffs) aus, welches dem Lactucerin und Betulin ähnlich ist.

Anwendung des Lorbeeröls nur äusserlich.

Cocinylverbindungen.

Cocinylwasserstoff $C^{26}H^{28}$ im amerikanischen Erdöl (S. 259); daraus das Chlorcocinyl = $C^{26}H^{27}Cl$, siedet bei 258 bis 260° C. (Cahours und Pelouze). Was man früher Cocinylsäure nannte, hat sich später als Gemenge von Laurinsäure mit Myristinsäure ergeben.

Myristylverbindungen und Myristinsäure.

Vorkommen. Playfair zeigte, dass das feste Fett in der Muskatbutter (aus den Muskatnüssen, von Myristica moschata) aus drei Fetten besteht, von denen zwei in kaltem Alkohol leicht, das dritte, das Myristin, darin schwer löslich ist.

Aus dem Myristin erhält man durch Verseifung Myristinsäure $C^{28}H^{28}O^{4}$ und Glycerin. Der flüssige Theil der Muskatbutter besteht aus einem gelben fetten Oele und einem ätherischen Oele. Heintz fand Myristinsäure auch in thierischen Fetten, z. B. im Walrath. Cahours und Pelouze fanden Myristylwasserstoff $C^{28}H^{30}$ im amerikanischen Erdöl (vergl. S. 259). Das daraus durch Chlor erzeugte Myristylchlorid = $C^{28}H^{29}Cl$ siedet bei 280° C.

Myristinsäure.

Formel = $C^{28}H^{28}O^{4}$ = $HO,C^{28}H^{27}O^{3}$. Aeq. = 228.

Darstellung. Der in kaltem Weingeist unlösliche Theil der Muskatbutter wird mit siedendem Aether behandelt; aus der heiss filtrirten Lösung scheidet sich das Myristin ab und wird durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt. Sein Schmelzpunkt = 31° C. Man verseift es durch starke Kalilauge. (Ueber Myristin siehe auch S. 218.) Die entstandene Seifenlösung ist weder dick noch schleimig. Man scheidet die Seife durch Kochsalzzusatz, wobei das freigewordene Oelsüss in die Unterlauge geht. Aus dem abgehobenen myristinsauren Natron scheidet man mittelst wässriger Salzsäure die Myristinsäure und reinigt sie durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol (Playfair).

Eigenschaften. Weisse seideglänzende Krystallschüppchen. Schmilzt bei 53°,8 C. Wenig löslich in kaltem Aether, leicht löslich in Aether bei 30° C. Das Gemenge aus 4 Th. Myristinsäure und 1 Th. Stearinsäure schmilzt schon bei 47°,8 C., dasjenige aus 7 Th. Myristinsäure und 3 Th. Palmitinsäure schon bei 46°,2 C. und das aus 7 Th. Myristinsäure und 3 Th. Laurinsäure bei 46°,7 C. (Heintz).

Myristinsaures Kali ist weiss, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässrige Lösung ist leichtflüssig.

Myristinsaurer Baryt = $BaO,C^{28}H^{27}O^{3}$, ist wenig löslich im Wasser.

Myristinsaures Bleioxyd = $PbO,C^{28}H^{27}O^{3}$, schmilzt bei 110—120° C.

Myristinsaures Silberoxyd = $AgO,C^{28}H^{27}O^{3}$, ist ein, selbst bei mikroskopischer Betrachtung amorph erscheinendes, weisses Pulver, das sich im Lichte nur äusserst schwach grau färbt.

Myristinsäureanhydrid = $(C^{28}H^{27}O^{3},C^{28}H^{27}O^{3})$. Eine fettartige, kaum krystallinische Masse, die von kochender Kalilauge nur schwierig verseift wird und bei gelinder Erhitzung unangenehm riechende Dämpfe ausstösst.

Muskatbutter.

Ol. Nucistae expressum. Huile de Muscat. Oil of Nutmegs.

Syn.: Balsamum Nucistae. Muscatbalsam.

Findet sich im Samen der Myristica moschata und wird gewöhnlich im Vaterlande dieses Baumes durch Pressen der Muskatnüsse gewonnen.

Im Handel erhält man dasselbe als viereckige Stücken, aussen von brauner Farbe, innen weiss und gelb marmorirt. Riecht und schmeckt nach Muskatnüssen, schmilzt leicht, gibt bei der Destillation ätherisches Oel, (welches der wirksame Bestandtheil der Muskatbutter ist) und enthält ausserdem flüssiges fettes Oel und das talgartige Myristin. Die Muskatnüsse liefern beinahe 50 Procent Muskatbutter. Die käufliche Muskatbutter wird zuweilen aus Thiertalg und Muskatnusspulver nachgekünstelt.

Prüfung. Reine Muskatbutter löst sich vollständig in ihrem 4fachen Gewicht Alkohol; beigemengter Talg bleibt dabei ungelöst.

Anwendung. Aeusserlich.

Aethal, Cytin und Palmitinsäure.

Aethal.

Syn.: Cetylalkohol, Cyloxydhydrat.

Formel = $C^{32}H^{34}O^{2}$ = $C^{32}H^{33}O,HO$. Aeq. = 242.
Entdeckt 1828 von Chevreul.

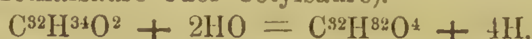
Vorkommen. Im Walrath, als sogenanntes Cetin, d. i. palmitinsaurer Cetyläther = $C^{32}H^{33}O,C^{32}H^{31}O^{3}$.

Abscheidung nach Berthelot und Pean de St. Gilles.

Man erhitzt 1000 Gramme Walrath mit einer Lösung von 200 Grammen Kalihydrat in 500 Grammen Alkohol 48 Stunden lang im Wasserbade, so dass die sich verdichtenden Alkoholdämpfe wieder zurückfliessen und giesst dann die siedende Lösung in eine lauwarme wässrige Lösung von Chlorcalcium.

Der aus Kalkseife und Aethal bestehende Niederschlag wird auf Leinwand gesammelt, mit Wasser gewaschen, bei 40—50° C. getrocknet und dann im Verdrängungsapparate mit siedendem Alkohol behandelt. Das bei'm Verdampfen des alkoholischen Auszugs als ölige, nach dem Erkalten als feste Schicht sich abscheidende Aethal wird wiederholt mit Wasser ausgekocht, dann in heissem Aether gelöst und die Lösung mit Thierkohle digerirt. Das Filtrat setzt bei'm Erkalten einen grossen Theils des Aethals in vollkommen weissen Krystallen ab; die Mutterlauge liefert nach dem Abdestilliren des Aethers eine neue Menge derselben. Man schmilzt es wiederholt in erneuertem destillirten Wasser und trocknet es dann über Schwefelsäure.

Eigenschaften des Cetylalkohols. Weisse krystallinische Masse, ohne Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmilzt auf Wasser bei 50° C., bei'm Erstarren steigt die Temperatur auf 51°,5. Für sich geschmolzen erstarrt er bei 49°,5 bis 49° C. Mit den Wasserdämpfen flüchtig, auch für sich erhitzt unzersetzt destillirbar. Mit concentrirter Schwefelsäure bildet er Cetylätherschwefelsäure. Entwickelt mit Natrium Wasserstoffgas und bildet Cetyloxydnatron. Mit Natronhydrat geschmolzen, liefert er unter Wasserstoffgasentwickelung Palmitinsäure (= Aethalsäure oder Cetylsäure).



$$C^{32}H^{34}O^{2} + 2HO = C^{32}H^{32}O^{4} + 4H.$$

Man kennt einen Cetyläther = $(C^{32}H^{33}O,C^{32}H^{33}O)$; er bildet weisse glänzende Blättchen, die bei 55° C. schmelzen; durch Einwirkung von Cetyljodid auf Cetyloxydnatron zu erzeugen, nach der Gleichung:



$$C^{32}H^{33}J + NaO,C^{32}H^{33}O = (C^{32}H^{33}O,C^{32}H^{33}O) + NaJ.$$

Ferner: essigsaures Cetyloxyd, Cetylchlorid $C^{32}H^{33}Cl$, Cetylbromid, Schwefelcetyl $C^{32}H^{33}S$, Cetylmercaptan $C^{32}H^{33}S,HS$; ein basisches Tricetylamin = $(C^{32}H^{33})^{3}N$ = $C^{96}H^{99}N$ und das Ceten = $C^{32}H^{32}$. Letzteres entsteht bei Destillation des Cetylalkohols mit wasserfreier Phosphorsäure, so wie bei der trockenen Destillation des Walraths. Das Ceten ist ein farbloses, bei 275° C. siedendes Oel.

Stearinsaures Cetyloxyd = $C^{32}H^{33}O,C^{36}H^{35}O^{3}$ krystallisirt in dünnen farblosen Blättchen, ist unlöslich in Wasser und kaum löslich in Weingeist, aber leicht löslich in Aether.

Walrath oder Cetin.

Cetaceum. Blanc de Baleine. Sperma Ceti.

Vorkommen. In den Walrathbehältern des gemeinen Pottwal oder Cachelot (Physeter macrocephalus L.). Vergl. Bd. I. Seite 445. Die ganze obere Partie des Kopfes enthält grosse Höhlungen, bedeckt und getrennt durch knorpelige Scheidewände; diese Höhlungen schliessen die unter dem Namen Sperma Ceti bekannte Substanz ein, deren Quantität Dr. Quoy bei einem Cachelot der Molucken von 64 Fuss Länge zu vierundzwanzig Fässer, jedes zu 125 Kilogrammen bestimmte. Jene Höhlungen sind sehr verschieden von der Höhle des Schädels, der unter ihnen und weiter zurück liegt. Der Walrath ist eine ölige Flüssigkeit, welche jene mächtigen Höhlungen ausfüllt (Cuvier). Bei'm Erkalten des flüssigen Walraths, der eine durch die thierische Wärme flüssig erhaltene Lösung des festen Walraths im Walrathöl darstellt, scheidet sich der feste Walrath aus und wird von dem Oele abgepresst. Das Walrathöl besteht nach G. Hofstädter aus dem Glycerid der Physetölsäure $C^{32}H^{30}O^{4}$, deren Schmelzpunkt bei 30° C. liegt.

Der käufliche Walrath ist eine blendend weisse, feste, blättrig krystallinische Masse von Perlmutterglanz, schlüpfrig anzufühlen.

zerreiblich, geruch- und geschmacklos, von 0,943 spec. Gew. bei 15° C. Der geschmolzene Walrath erstarrt bei 45° C. Durch Auflösen in Aether und öfteres Umkrystallisiren aus dieser Lösung gereinigt, erhöht sich sein Schmelzpunkt auf 49°,5 C. (L. Smith und Stenhouse), ja bis auf 53°,5 (Heintz). Dieser gereinigte Walrath ist der Hauptsache nach palmitinsaures Cetyloxyd = $C^{32}H^{33}O, C^{32}H^{31}O^{3}$ und führt den Namen Cetin.

Bei der trockenen Destillation liefert der Walrath weder Acrolein noch Sebacylsäure (da er weder Glycerin noch Oelsäure enthält, deren characteristische Zersetzungsprodukte die genannten Körper sind.

Durch ätzende Alkalien wird der Walrath nur schwierig verseift.

Prüfung. Die alkoholische Lösung des Walraths darf Lacmus nicht röthen, sonst enthält sie Stearinsäure. Solcher stearinsäurehaltiger Walrath ist nach Ulex von New-York aus als Solar Sperma Ceti in den Handel gekommen; er zeigte strahlige (nicht blätterige) Krystallisation, war mattweiss, in's Gelbliche (nicht rein weiss), zeigte 0,933 spec. Gew. (anstatt 0,943), löste sich in Alkohol von 0,821 in jedem Verhältniss (während ächter Walrath sich nur zu 3½ Procent in solchem Weingeiste löst); diese Lösung reagirte sauer und ätzende wie kohlensaure Alkalien lösten es leicht, letztere unter Brausen, wobei Seifenbildung stattfand (ächter Walrath löst sich in verdünnten ätzenden und kohlensauren Alkalien fast nicht auf, er bildet damit keine Seife).

Anwendung. Zu Ceraten, Salben, Schminken, zu Lichtern, zur Bereitung durchsichtiger Seifen.

Palmitinsäure.

Syn.: Cetylsäure, Aethalsäure.

Formel = $C^{32}H^{32}O^{4}$ = $HO, C^{32}H^{31}O^{3}$ = $HO, C^{32}H^{31}O^{2}, O$, Aeq. = 256.
Entdeckt von Frémy, später von Heintz genauer untersucht.

Vorkommen. 1) Im Palmöl, einem aus den grünen Fruchtschalen der Elais guianensis oder Avoira Elaïs in Guyana und Guinea durch Auskochen und Auspressen bereiteten, butterartigen, pomeranzengelben Oele von eigenthümlichem Geruch, bei 27—29° C. schmelzend. Es enthält hauptsächlich Oleïn und Palmitin, das alt gewordene auch freie Palmitinsäure. Durch Aussetzen in dünnen Schichten an die Sonne wird es gebleicht, ebenso durch Erhitzung auf 110° C. Das ungebleichte Palmöl wird unter Zusatz von Talg und Harz zu der sogenannten gelben englischen Harzseife versotten.

2) Heintz fand Palmitinsäure als Glycerid im festen Theile des Menschenfettes, so wie im Hammeltalg; in beiden wird das Palmitin von

etwas Stearin begleitet. Ferner im Walrath mit Aethal verbunden und im festen Theile der Kuhbutter. Die sogenannte Margarin, deren Name fast in allen Analysen thierischer und pflanzlicher Fette figurirt, ist nach Heintz ein Gemenge aus 9 Theilen Palmitinsäure und 1 Theil Stearinsäure. Das sogenannte Margarin ist mithin nichts anderes als Palmitin.

3) Was man früher Stillistearinsäure nannte (aus chinesischem Pflanzentalg von Stillingia sebifera) ist nach Maskelyne ein Gemenge aus 4 Aeq. Palmitinsäure und 1 Aeq. Oelsäure.

4) Brodie fand Palmitinsäure im Bienenwachs, welches palmitinsauren Mellissyläther enthält.

Bildung. 1) Bei'm Schmelzen des Aethals mit Natronkalk. (Siehe S. 266.)

2) Bei'm Erhitzen der Oelsäure $C^{36}H^{34}O^{4}$ mit überschüssigem Kalihydrat; hierbei entwickelt sich Wasserstoffgas und bei'm Kali bleiben Essigsäure und Palmitinsäure:



$$C^{36}H^{34}O^{4} + 4HO = C^{4}H^{4}O^{4} + C^{32}H^{32}O^{4} + 2H.$$

Darstellung. Man verseift Palmöl durch Kalilauge, löst die Seife in Alkohol, aus welchem das palmitinsaure Kali sich kryst. ausscheidet, zerlegt die Krystalle mit Salzsäure und reinigt die abgeschiedene Palmitinsäure durch fractionirte Fällung nach Heintz.

Eigenschaften. Die Palmitinsäure krystallisirt aus alkohol. Lösung in weissen Schuppen (nicht in Nadeln) Schmilzt bei 62°,0 C. Erstarrt zu perlmutterglänzender Masse. Nach Maskelyne ist Palmitinsäure ohne Zersetzung destillirbar. Längere Zeit bei 250—300° C. an der Luft geschmolzen, erniedrigt sie ihren Schmelzpunkt auf 53° C.; nach H. Schwarz ist sie dabei in Palmitonsäure = $C^{31}H^{31}O^{4}$ oder $C^{30}H^{30}O^{4} + C^{32}H^{32}O^{4}$ (d. i. ein Gemenge aus Palmitinsäure und Behenmargarinsäure) übergegangen, die nicht mehr blättrig krystallisirt, sondern eine weisse körnige Masse darstellt. Das Gemenge aus 7 Th. Palmitinsäure und 3 Th. Stearinsäure schmilzt schon bei 55°,1 C., dasjenige aus 7 Th. Palmitinsäure und 3 Th. Myristinsäure bei 54°,9 C. und das aus 7 Th. Palmitinsäure und 3 Th. Laurinsäure bei 54°,5 C. Das Gemenge aus 9 Th. Palmitinsäure und 1 Th. Stearinsäure schmilzt bei 60°,1 C.; es wurde früher Margarinsäure genannt (Heintz).

Palmitinsaures Natron = $NaO,C^{32}H^{31}O^{3}$, bildet einen Hauptbestandtheil vieler Seifen.

Palmitinsaurer Baryt = $BaO,C^{32}H^{31}O^{3}$, enthält 23,5 Proc. Baryt.

Palmitinsaures Silberoxyd = $AgO,C^{32}H^{31}O^{3}$, enthält 29,7 Procent metallisches Silber.

Palmiton = $C^{62}H^{62}O^{2}$ = $C^{32}H^{31}(C^{30}H^{31})O^{2}$. Entsteht bei der trockenen Destillation des palmitinsauren Kalks. Perlglänzende Blättchen, bei 84° C. schmelzend, bei 80° C. erstarrend.

Palmitylwasserstoff = $C^{32}H^{34}$ (Siehe S. 259). Ueber Palmitin vergl. S. 218.

Margarinsäure = $C^{34}H^{34}O^{4}$ = $HO,C^{34}H^{33}O^{3}$. Wurde von G. Becker durch Kochen des Cyancetyls $C^{32}H^{33}C^{2}N$ mit Kalilauge dargestellt. Perlmutterglänzende Schuppen, die bei 52 bis 53° C. schmelzen (vergl. S. 267).

Stearinsäure oder Talgsäure.

Formel = $C^{36}H^{36}O^{4}$ = $HO,C^{36}H^{33}O^{3}$. Aeq. = 284.

Von Chevreul 1811 entdeckt.

Vorkommen. Im Rindstalg; im Hammeltalg, dessen fester Theil aus Stearin und etwas Palmitin, dessen flüssiger Theil der Hauptmenge nach aus Oleïn besteht; im festen Theile des Menschenfetts findet sich neben Palmitin auch Stearin, aber vorherrschend Palmitin; im Gänsefett finden sich neben Oleïn und Palmitin auch kleine Mengen Stearin; im Walrath ein wenig stearinsaures Cetyloxyd, neben vorherrschendem palmitinsauren Cetyloxyd u. s. w.; endlich überall, wo der früher Margarin annahm, ist bei genauerer Untersuchung Stearin und Palmitin gefunden worden.

Der Talg der Kockelskörner enthält das Glycerid der Stearinsäure (der früher sogenannten Stearophansäure). Die Madiasäure von Luck im Oel der Madia sativa und die Bassiasäure von Hardwicke, im Oel von Bassia latifolia, haben sich ebenfalls als Stearinsäure herausgestellt. Die Cacaobutter ist reich an Stearin.

Darstellung nach Cheuvreul. Man löst 1 Th. Hammeltalg-Kaliseife in 6 Th. siedenden Wassers, setzt 50 Th. kaltes Wasser zu und lässt ruhig auf 12° C. erkalten, wo sich saures stearinsaures Kali und saures palmitinsaures Kali in perlmutterglänzenden Schuppen abscheiden, die man sammelt und in der 24 fachen Menge Weingeist von 0,82 spec. Gew. bei Siedehitze löst. Bei'm Erkalten krystallisirt saures stearinsaures Kali, aus welchem man durch Salzsäure die Stearinsäure abscheidet. Im Grossen bereitet man Stearinsäure durch Verseifen des Talges mit Kalkmilch, Zersetzen der Seife mit verdünnter SO^3 und Pressen der fetten Säuren, erst in der Kälte, dann in gelinder Wärme.

Eigenschaften. Die Stearinsäure erscheint in perlmutterglänzenden Krystallblättchen, die nach Heintz zwischen 69°,1 und 69°,2 C., nach Bouis und Darby bei 70° C. schmelzen. Das Gemenge aus 1 Th. Palmitinsäure und 9 Th. Stearinsäure schmilzt bei 67°,2 C., dasjenige aus 1 Th. Myristinsäure und 9 Th. Stearinsäure bei 67°,1 C. und das aus 1 Th. Laurinsäure und 9 Th. Stearinsäure bei 67°,0 C. (Heintz).

Stearinsaures Natron = $NaO,C^{36}H^{35}O^3$, ist löslich in Wasser.

Stearinsaures Bleioxyd = $PbO,C^{36}H^{35}O^3$, ist ein feines, weisses, amorphes Pulver, unlöslich in Wasser und bei 125° C. zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzend.

Stearinsaures Silberoxyd = $AgO,C^{36}H^{35}O^3$, ist eine weisse, am Lichte sich nicht schwärzende Verbindung mit 27,6 Proc. Silber.

Anwendung der Stearinsäure. Zu den sogenannten Stearinkerzen. Ueber Stearin vergl. S. 218.

Arachinsäure.

Formel = $C^{40}H^{40}O^4$ = $HO,C^{40}H^{39}O^3$. Aeq. = 312.

Entdeckt von Gössmann im fetten Oele der Erdmandel (von Arachis hypogaea, Fam. Leguminosae), welches zur Darstellung einer weissen geruchlosen Seife dient. Sie geht bei der fractionirten Fällung in die ersten Niederschläge. Heintz fand sie in der Butter (sogen. Butinsäure).

Die Arachinsäure krystallisirt in kleinen glänzenden Blättchen, die bei 75° C. schmelzen und bei'm Erstarren porzellanartig werden.

Berthelot stellte die Glyceride Monarachin $C^{46}H^{46}O^8$, Diarachin $C^{86}H^{86}O^{12}$ und Triarachin $C^{126}H^{122}O^{12}$ dar.

Behensäuren.

a) Behenstearinsäure.

Formel = $C^{42}H^{42}O^4$ = $HO,C^{42}H^{41}O^3$ (nach Völcker); = $C^{44}H^{44}O^4$ = $HO.C^{44}H^{43}O^3$ (nach Strecker).

Der Stearinsäure ähnliche Säure, aus dem fetten Oele der Behennüsse (von Moringa oleifera) zu gewinnen.

Sie schmilzt bei 76° C. (Völcker und Mulder).

b) Behenmargarinsäure.

Formel. $C^{30}H^{30}O^{4} = HO,C^{30}H^{29}O^{3}$. (Vergl. Palmitonsäure S. 268).

Im Behenöl von Moringa aptera. Schmilzt zwischen 52 und 55° C. (Walter). Benylwasserstoff = $C^{30}H^{32}$ (siehe S. 259).

Hyaenasäure.

Formel = $C^{50}H^{50}O^{4} = HO,C^{50}H^{49}O^{3}$. Aeq. 382.

Von Carius 1863 in der Fettmasse der Analdrüsentaschen von Hyaena striata entdeckt, wo sie in Verbindung mit Propylglycerin und begleitet von Oleïn und Palmitin vorkommt.

Eigenschaften. Mikroskopische farblose Nadeln, die erst bei 78°,5 C. völlig geschmolzen sind und bei 75° C. wieder halbfest und undurchsichtig werden.

Natürliche Talge des Thier- und Pflanzenreichs.

Thierischer Talg.

Sevum, Unschlitt, Suif, Suet.

Rindstalg, Sevum bovinum. Enthält nach Heintz Stearin, Palmitin, Oleïn und das Glycerid einer der Oelsäure ähnlichen Säure, deren Aequivalent aber niedriger ist, als das der Oelsäure.

Aus 2 Kilogrammen Ochsentalg erhielt Duffy durch 18maliges Umkrystallisiren aus Aether 1 Gramm bei 63° C. schmelzendes Stearin, welches sich dem aus Hammeltalg dargestellten Stearin (mit demselben Schmelzpunkte) gleich verhielt.

Hammeltalg, Sevum ovillum, hat dieselben Gemengtheile wie der Rindstalg. In beiden tritt das Oleïn und Palmitin sehr zurück, während das Stearin vorherrscht.

Der Hammeltalg ist der zur Salben- und Pflasterbereitung gebräuchlichste Talg.

Bockstalg, Sevum hircinum und Hirschtalg, Sevum cervinum, unterscheiden sich kaum von dem Hammeltalg, es sei denn durch etwas verschiedenen Geruch.

Das Abscheiden des Talgs aus dem Zellgewebe, in welchem derselbe eigeschlossen ist, geschieht durch Erhitzen und Trennung des ausgeschmolzenen Talgs von dem dichter gewordenen Gewebe.

den Griefen. Entweder wird der rohe Talg für sich erhitzt, trocknes Schmelzen, wobei die Zellenmembranen vertrocknen, zerreissen und den geschmolzenen Talg ausfliessen lassen, oder der Talg wird mit verdünnter Schwefelsäure (nach Lefèvre), oder mit verdünnter Aetzlauge (nach Evrard) gekocht, nasses Schmelzen. Immer entwickelt sich bei'm Schmelzen ein übler Geruch, der höchst ekelhaft werden kann, wenn die stickstoffhaltigen Gewebe zu faulen begonnen haben. Nach Stein und Steinmetz entzieht man den entweichenden Dämpfen den stinkenden Geruch durch den Kohlendeckel, d. h. einen 3—4 Zoll breiten Siebkranz, der dampfdicht auf die Mündung des Schmelzkessels aufgesetzt werden kann und an der Stelle des Siebbodens mit Packleinwand überspannt ist, auf welche man ein Gemenge von gelöschtem Kalk und haselnussgrossen Stückchen frisch geglühter Holzkohle gelegt hat. Alle aus dem Schmelzgefässe entweichenden, durch die kalkhaltige Kohle dringenden Dämpfe verlieren ihren Geruch und hören damit auf, die Nachbarschaft zu belästigen.

Andere zu demselben Zwecke vorgeschlagene Mittel, namentlich Zusätze zum schmelzenden Talg wie Salpetersäure, doppeltchromsaures Kali und Schwefelsäure, schweflige Säure, Kalkwasser oder verdünnte Schwefelsäure sind ungenügend und schaden dem Talge.

Pflanzentalg.

Cacaotalg. Oleum Cacao. Huile de Cacao.

Syn.: Butyrum Cacao, Cacaobutter, Beurre de Cacao.

Vorkommen. In den Samenlappen von Theobroma Cacao.

Darstellung. Die Cacaosamen werden in einer eisernen Trommel so lange gelinde geröstet, bis sich ihre Schaalen leicht zerdrücken und von den Kernen trennen lassen. Nachdem diese von denselben befreit worden sind, werden sie feinzerrieben, in einen starken Presssack gegeben, durch Wasserdämpfe erwärmt und zwischen eisernen Platten gepresst, die vorher durch siedendes Wasser erhitzt worden sind. Das erhaltene Oel filtrirt man mit Hülfe eines Heisswasser-Trichters, giesst es in Papierkapseln und bewahrt es nach dem Erstarren an einem trocknen Ort auf.

Auch mischt man die feinzerriebenen gerösteten Bohnen (die Cacaomasse) mit ihrem 10fachen Gewicht kochenden Wasser und presst zwischen erwärmten, verzinnten Eisenplatten aus. Nach dem Erkalten scheidet sich der Cacaotalg vom Wasser, wird davon mechanisch getrennt, durch Schmelzen von dem anhängenden Wasser und durch Filtriren von Cacaotheilchen befreit.

Zusammensetzung der Cacaobohnen. Sie enthalten nach Lampadius 88,7 Procent Kerne und 11,3 Procent Schalen. Die Kerne enthalten 53 Procent Talg, das Uebrige besteht aus Pflanzeneiweiss, Stärkemehl, Gummi, rothem Farbstoff, Zellgewebe, Aschenbestandtheilen und Wasser. Nach Tuchen beträgt der Gehalt der Cacaobohnen an Cacaobutter nur 34,5 bis 38,25 Procent; als weitere Bestandtheile nennt er Cellulose, Cacaoroth (gerbsäureartig), Cacaobraun (huminsäureartig), Extractivstoffe, Schleim, Stärkemehl, Kleber, Theobromin, Asche und Wasser. A. Mitscherlich fand in den Cacaobohnen 45 bis 49 Procent Cacaobutter, ausserdem Stärkemehl, Krümelzucker, Rohrzucker, Cellulose, Farbstoff, Proteïnverbindungen, Theobromin, Asche und Wasser. Den oft bestrittenen Stärkemehlgehalt der Cacaosamen wies Mitscherlich mit Bestimmtheit nach; er fand in ihnen 13,5 — 18 Procent normales Amylum).

Eigenschaften des Cacaotalgs. Weissgelblich, bei gewöhnlicher Temperatur fest, wie Talg, von dem milden, angenehmen Geruch und Geschmack der Cacaobohnen. Durch Behandlung mit kochendem Alkohol vollkommen farblos und geruchlos herzustellen. Schmilzt nach Pelouze und Stenhouse bei 29° bis 30° C. Bei 23° C. fängt die Flüssigkeit an zu erstarren, wobei die Temperatur wieder auf 23°,5 C. steigt. Spec. Gew. = 0,91.

Die Bestandtheile des Cacaotalgs sind nach Stenhouse vorherrschend Stearin, mit sehr wenig Palmitin und wenig Oleïn; dasselbe Resultat gaben die Analysen von Specht und Gössmann. Der Cacaotalg eignet sich nach ihnen am besten zur Gewinnung reiner Stearinsäure.

Anwendung. Zu Salben und zu Bougies.

Wegen seiner ausgezeichneten Unveränderlichkeit eignet sich der Cacaotalg zu Präparaten, bei denen das Ranzigwerden vermieden werden soll.

Thier- und Pflanzenbutter; Fett, Schmalz und Schmeer.

Butyrum; Axungia, Adeps.

Durch ihre Salbenconsistenz von den bei gewöhnlicher Temperatur brüchig festen Talgen und von den völlig flüssigen Oelen unterschiedene natürliche Gemenge aus Palmitin und Oleïn, denen nur kleine Mengen von Stearin beigesellt sind.

Das Gemenge aus Palmitin mit wenig Stearin führte früher den Namen Margarin, weshalb man in älteren Werken den hierher gehörigen Substanzen eine Zusammensetzung aus Margarin und Oleïn zutheilte.

Schweineschmalz oder Schweinefett.

Axungia Porci, Adeps suillus, Graisse de Porc, Saindoux. Hog's Lard.

Ueber Vorkommen und Gewinnung desselben vergl. Bd. I. S. 437.

Eigenschaften. Ein weisses, körniges Fett, von Salbenconsistenz, von schwachem, eigenthümlichen Geruch und mildem Geschmack. Spec. Gew. nach Saussure = 0,938 bei 15° C. (wenn Wasser von 15° C. = 1,000). Manches geschmolzene Schmalz zeigt bei'm Gestehen 26° bis 27° C., anderes 29° bis 30° C. (Chevreul). Röthet nicht Lacmus und besteht aus 62 Th. Oleïn und 38 Th. sogenannten Margarins (d. i. Palmitin mit wenig Stearin); ihnen sind kleine Mengen von Kochsalz, essigsaurem Natron und einer nach Galle riechenden Substanz beigesellt. An der Luft wird es allmälig gelb, ranzig, übelriechend und lacmusröthend; dabei entsteht etwas Capronsäure (Chevreul).

Anwendung. Zu Salben.

Die Fette des Hundes, Pferdes (Kammfett), Menschen (ab hominibus necatis, maleficis), Löwen, der wilden Katze, des Igels, Kaninchens, Wolfs, Hasen, Murmelthiers, Affen, Dachses, Bären, Bibers und Fuchses waren vor Zeiten officinell. Sie enthalten, so weit sie untersucht sind, ebenfalls Palmitin und Oleïn, nebst wenig Stearin, aber sicher noch eigenthümliche Glyceride flüchtiger fetter Säuren, da ihr Geruch, namentlich bei'm Ranzigwerden, ein verschiedener ist von dem des Schweineschmalzes, welches statt jener Fette, falls sie noch

verlangt werden, gegeben wird. Die Consistenz des Hundefetts (schmelzbar bei 26°,5 C.) und Hasenfetts (honiggelb, dickflüssig, von Leinölgeruch) ist ebenfalls eine von der des Schweinefetts verschiedene.

Axungia nitrica seu oxygenata; Unguentum oxygenatum,

wird bereitet aus Schweinefett, dem man während des Schmelzens ⅛ Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht zumischt. Dieses Präparat verdankt seine Festigkeit dem gebildeten Elaidin und seine gelbe Farbe einem noch nicht näher bekannten Zersetzungsprodukte des Fetts. Ausserdem sind noch wechselnde Mengen freier, fetter Säuren, darunter vielleicht auch Korksäure, Pimelinsäure etc. zugegen.

Ung. Hydrargyr. citrinum seu Balsamum mercuriale. Wird bereitet, indem man 1 Theil Quecksilber in 2 Th. Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. auflöst und die noch warme Lösung mit 12 Theilen geschmolzenen und wieder halb erkalteten Schweinefett mischt. Wenn die Masse zu schäumen aufhört, giesst man sie in Papierkapseln aus. Frisch ist das Präparat gelblich und wird später gelb; es ist talgartig fest und brüchig. Am Lichte und durchs Alter wird es grau. Seine Consistenz verdankt es wie das vorige Präparat dem gebildeten Elaïdin. (Siehe S. 297 bei diesem.)

Kuhbutter.

Butyrum vaccinum, Beurre, Butter.

Darstellung. Aus dem Rahm der Kuhmilch durch heftiges Schütteln im Butterfass bei Temperaturen zwischen 10 und 12° C.

Eigenschaften. Ein weiches gelbliches Fett von eigenthümlichem Geruch nach dem Glycerid der Buttersäure (Butyrin) und mildem angenehmen Geschmack. Sie enthält gewöhnlich noch etwas Caseïn, Wasser und Salze der Milch oder zugesetztes Kochsalz. Von den genannten Beimengungen wird sie durch Waschen mit Wasser und Umschmelzen gereinigt. Nach Heintz enthält die Butter die Glycerinverbindungen der Palmitinsäure (Palmitin) und gemeinen Oelsäure (Oleïn), nebst kleineren Mengen von Butin (butinsaurem Glycerin, wohl mit arachinsaurem Glycerin einerlei), Stearin und Myristin; so-

dann die Glyceride der vier flüchtigen Säuren Buttersäure, Capronsäure, Caprinsäure (alle 3 schon von Chevreul darin gefunden) und Caprylsäure (von Lerch darin nachgewiesen).[1]

Auf 68 Theile Palmitin kommen 30 Theile Oleïn und 2 Theile Glyceride der flüchtigen Säuren (Bromeis).

Braconnot fand in der gelben fetten Sommerbutter 60 Proc. Oel, in der weissen harten Winterbutter der Vogesen 35 Proc. Oel und 65 Proc. festen Talg; letzterer schmolz bei 57°,5 C.

Die geschmolzene Butter lässt sich bis 26°,5 C. abkühlen, ehe sie erstarrt; ihre Temperatur steigt während des Festwerdens wieder auf 32° C.

Anwendung. Die Butter wird in der Medicin nur äusserlich angewendet; sie muss stets (zur Entfernung etwa anhängenden Salzes) noch einigemale mit Wasser geknetet werden, bevor man sie benutzt. Da sie sehr leicht ranzig wird, so diene nur frische Butter zu pharmaceutischen Zwecken.

Prüfung auf Wasser und Salze. Man schüttelt die auf etwa 20° C. erwärmte Butter in einem Messröhrchen mit Aether; alles Butterfett löst sich im Aether, das Wasser und die Salze scheiden sich unterhalb der Aetherlösung ab (von Babo).

Ochsenmarkfett oder Rindermark.

Medulla bovina. Moêlle de Boeuf. Oxen-Marrow.

Vorkommen und Gewinnung. Die grossen Röhrenknochen des Ochsen sind mit Fett erfüllt, welches aus den zerspaltenen Knochen herausgenommen, mit Wasser gewaschen und durch gelindes Schmelzen und Coliren vom beigemischten Zellgewebe getrennt wird.

Eigenschaften. Das ausgeschmolzene Ochsenmark, Medulla bovina praeparata ist gelblichweiss, in Consistenz zwischen Talg und Schweineschmalz stehend, höchst milde von Geschmack und frei von dem unangenehmen Geruch der übrigen Talgarten. Es schmilzt bei 45° C. und gesteht körnig (Berzelius). Besteht aus 76 Proc. Talg und 24 Proc. Oel (Braconnot).

Anwendung. Für sich zu Einreibungen und zur Darstellung feiner Pomaden und Salben.

Ochsenfüssefett oder Klauenfett.

Axungia Pedum Tauri. Huile de Pieds de Boeuf.

Vorkommen und Abscheidung. Von der Oberhaut gereinigte und gewaschene Ochsenfüsse werden zerhackt und mit Wasser in einem Kessel einige Stunden lang gekocht. Das aufschwimmende Oel wird abgeschöpft und im Warmwassertrichter filtrirt. Das beste Klauenfett gewinnt man aus den auf Tellern liegenden, zerschlagenen Fussknochen, durch Einwirkung der gelinden Wärme des Stubenofens; das dabei ausfliessende Oel lässt man in verschlossenen Gläsern sich klären.

Eigenschaften. Ein wasserhelles, bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges bis halb erstarrtes Oel, ohne Geruch und Geschmack; wird nicht leicht ranzig.

Anwendung. Es dient zum äusserlichen Gebrauch und eignet sich, wegen des reichlichen Gehaltes an nicht trocknendem und nicht erstarrendem Oleïn, besonders zum Schmieren von Maschinen, Thurmuhren etc. (Berzelius).

Gänsefett oder Gänseschmalz.

Axungia Anseris.

Weicher als Schweineschmalz, etwas gelblich. Besteht nach Gottlieb aus den Glycerinverbindungen der gemeinen Oelsäure $C^{36}H^{34}O^{4}$, der Palmitinsäure und Stearinsäure (das Gemenge beider die sogenannte Margarinsäure), so wie sehr geringer Mengen von Capronsäure und Buttersäure. Das Margarin des Gänsefetts schmilzt bei 58° C.

Früher waren auch officinell die Fette von Ente, Adler, Reiher, Storch, Wachtel, Guckuk, Schwan, Huhn, Kranich, Pfau, Fasan, Truthahn, Capaun etc.

Hühnereieröl.

Eieröl. Oleum Ovorum. Huile d'oeufs. Oil of Eggs.

Vorkommen. Im Dotter der Hühnereier.

Darstellung. Hartgekochte Eier werden von der Schale und dem Eiweiss befreit und die Dotter in einer Porzellanschale im

Wasserbade unter beständigem Umrühren so lange erwärmt, bis alle wässrige Feuchtigkeit verdunstet ist und der Rückstand bei'm Drucke mit dem Finger Oel abgibt. Man presst aus der Masse dann zwischen gelinde erwärmten eisernen Platten das Oel aus.

Es lässt sich auch aus den hartgekochten Dottern bereiten, indem man sie mit wenig Wasser zerreibt und diese Mischung mit Aether schüttelt. Der mit dem Oel beladene Aether scheidet sich in der Ruhe ab, wird getrennt und das Oel durch Destillation vom Aether befreit.

Eigenschaften. Ein dunkelgelbes, dickflüssiges, bei gewöhnlicher Temperatur halb erstarrtes Oel, vom Geruch der Eier und von angenehmem, milden Geschmack. Es wird bald ranzig, wobei es sich entfärbt.

Bemerkung. Ein Hühnerei enthält durchschnittlich 15 Gramme Dotter und 24 Gramme Weisses.

Das frische Eigelb ist eine Emulsion, welche 17 Theile eiweissartige Substanzen (sogenanntes Vitellin, ein Gemenge aus Casein und Albumin), 29 Theile Fett und 54 Theile Wasser enthält. Das Fett des Eidotters ist ein Gemenge aus Oleïn, talgartigem Fett (sogenanntem Margarin und sogenannter Margarinsäure), etwas Cholesterin, Glycerinphosphorsäure, Oelsäure, Milchsäure, röthlichem und gelben Farbstoff, Salzen des Kalks, der Talkerde, des Kalis, Natrons und der Phosphorsäure und kleinen Mengen von Ammoniumoxydsalz. In den Aetherauszug des Dotters geht eine phosphorhaltige klebende Substanz über, aber nicht in das durch Pressen erhaltene Eieröl, welches blos Oleïn und Oelsäure, sog. Margarin und sog. Margarinsäure, sowie Cholesterin und Farbstoff enthält.

Anwendung des Eieröls. — Aeusserlich.

Cocosnussbutter oder Cocosnussöl.

Durch Auskochen der Nusskerne von Cocos nucifera und Coc. butyracea erhalten. Weiss, von Salbenconsistenz und mildem Geschmack; schmilzt bei 20° C., gesteht bei 18° C., wird sehr leicht ranzig und gibt mit Natron eine widrig riechende Seife. Cocos-

nussölsodaseife, welche äusserlich bei Hautkrankheiten benutzt wird.

Görgey und Fehling fanden im Cocosnussöl die Glyceride der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure und Laurinsäure. Wahrscheinlich kommen auch die Glyceride der Myristinsäure und Palmitinsäure darin vor (Heintz). Eine Cocinsäure von der Formel $C^{26}H^{26}O^{4}$, welche Gerhardt darin annahm, existirt nach Oudemans nicht. (Vergl. S. 262 und 263.)

Lorbeerbutter, Lorbeeröl (siehe S. 263 bei Laurinsäure).

Muskatbutter (siehe S. 264 bei Myristinsäure).

Palmöl (siehe S. 268 bei Palmitinsäure). Orangegelb, schmilzt bei 27° bis 29° C.

Baumöl, Olivenöl. Oleum olivarum (siehe S. 279). Erstarrt bei wenigen Graden über 0° C. und bleibt noch fest bis über 12° C.

Fette Pflanzenöle.

Bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Glyceride der Oelsäure oder ähnlicher fetter Säuren von niedrigem Schmelzpunkt oder flüssigbleibender öliger Säuren.

„Ein Oleum expressum ist eine flüssige Fettigkeit, welche sich aus denen Körpern, worin sie befindlich, ohne Zusatz anderer Fettigkeiten durch die simple Operation der Pressung separiren lässt und welche sich in diesem Zustande mit dem Wasser nicht vermenget, im Spiritu Vini rectificatissimo sich nicht solviret, mit Wasser sich nicht überdestilliren lässt, mit einem Sale Alcali fixo verbunden eine Seiffe darstellet, vor sich schwehr, aber leichter mit einem Dachte brennet, anbei sowohl den Schwefel im Kurzen, als auch andere oleöse Körper solviret, mit einem Bleykalke durch Kochen zu einer pflasterhaften Consistenz gehet und auf Papier einen ölichten Flecken zurück lässt.“ (Andreas Sigismund Marggraf, Observationes von einem in denen Ameisen befindlichen auspresslichen Oele; Chymische Schriften, 1. Theil, Berlin 1761, S. 340—341.)

Vorkommen. Weit verbreitet im Pflanzenreiche, namentlich in den Samen.

Gewinnung. Die ölreichen Samen werden zerstampft, oder durch hohle gusseiserne Cylinder, die sich gegen einander drehen, zerquetscht, darauf unter Mühlsteinen fein gemahlen, in flachen eisernen Kesseln unter Umrühren erwärmt, in wollene Tücher geschlagen, diese mit einem Haartuch umgeben und sammt Inhalt dem Drucke kräftiger Pressen ausgesetzt. Der Presskuchen (Oelkuchen) wird abermals unter Mühlsteinen zerrieben, erwärmt und gepresst. Das durch die zweite Pressung gewonnene Oel ist weniger rein und schleimiger, als das Oel der ersten Pressung.

Die Presskuchen geben an Aether noch 8 bis 15 Procent fettes Oel ab.

Man benutzt jetzt den billigen Schwefelkohlenstoff zur Ausziehung dieser Oelreste. Bei Anwendung kupferner Geschirre zur Oelgewinnung werden Oel und Oelkuchen kupferhaltig und sind dann der Gesundheit nachtheilig.

Reinigung der fetten Oele. Sie geschieht theils durch Ablagern, theils durch stundenlanges Schütteln der zum Brennen zu verwendenden Oele (z. B. des Rüböls) mit $^1/_{200}$ bis $^1/_{50}$ concentrirter Schwefelsäure. Zusatz von 2 Theilen Wasser, halbstündiges Schütteln, 8tägige Ruhe an einem warmen Orte, Decantiren des meisten Oeles und Filtriren des Restes. Im abgelagerten Wasser befinden sich die zugesetzte Schwefelsäure und die verkohlten schleimigen Theile des Oeles.

Eintheilung der fetten Oele. Nach ihrem Verhalten bei Einwirkung der Luft theilt man die fetten Oele in schmierig bleibende (nicht trocknende) und in austrocknende Oele.

a) Nichttrocknende Pflanzenöle.

Olivenöl oder Baumöl.

Oleum Olivarum. Huile d'Olives. Olive Oil.

Vorkommen und Gewinnung. Aus den reifen oder fast reifen Früchten der Olea europaea, den Oliven, in deren die Kerne umhüllenden Fleische das Oel enthalten ist. Das durch kaltes Auspressen erhaltene reinste, farblose, am wenigsten talghaltige Oel ist das Jungfernöl; das aus den Pressrückständen durch An-

rühren mit kochendem Wasser und abermaliges Pressen erhaltene unreinere, gefärbte, talgreichere Oel ist das gewöhnliche Baumöl. Die schlechteste, zur Seifenfabrikation dienende Sorte wird durch Auspressen der auf Haufen geschichteten und gegohrenen Oliven gewonnen. Die beste Sorte führt im Handel den Namen Provenceröl, Oleum Olivarum Provinciale; dieses Oel ist fast geruchlos und von sehr mildem Geschmack.

Eigenschaften. Die Farbe des Olivenöls ist blassgelb bis grünlichgelb; durch Sonnenlicht gebleicht, erscheint es völlig farblos. Das spec. Gew. des bei 8° C. flüssig bleibenden Oelantheils ist bei derselben Temperatur = 0,9185. Der in der Kälte, noch über 0° C. sich ausscheidende Talg des Olivenöls enthält nach Heintz und Hetzer Palmitin und liefert bei der Verseifung Oelsüss und Palmitinsäure.

Braconnot zerlegte das Olivenöl durch Auspressen bei —6° C. in 28 Procent weissen, glänzenden, festen, bei 20° C. schmelzenden Talg (Palmitin) und in 72 Procent grünlichgelbes Oel (Oleïn), welches bei — 10° C. noch ein wenig Talg absetzte.

Das Olivenöl liefert nach Pelletier mit Alkalien, gleich dem Mandelöl, die festeste Seife unter den Oelen und gibt mit Bleioxyd gekocht ein festes Pflaster. Bildet nach Poutet mit $^1/_{12}$ einer Auflösung von 6 Theilen Quecksilber in 7 Th. Salpetersäure von 1,350 spec. Gew., ein im Winter in 2, im Sommer in 8 Stunden gestehendes Gemisch, während Mohnöl, abgesehen von einem geringen Niederschlag, damit flüssig bleibt.

Dies Verhalten erklärt sich aus der Umwandlung des flüssigen Oleïns in festes Elaidin durch salpetrige Salpetersäure.

Anwendung. Das Olivenöl wird innerlich und äusserlich benutzt, zur Bereitung von gekochten Oelen, von Salben, Seifen und Pflastern.

Mandelöl.

Oleum Amygdalarum. Huile d'Amandes. Oil of Almonds.

Vorkommen. In den Früchten von Amygdalus communis, den Mandeln, sowohl den süssen als den bitteren.

Gewinnung. Man presst die (entschälten) getrockneten, zerstossenen süssen Mandeln in einem hanfenen Beutel zwischen einer

mit zinnernen Platten oder mit verzinntem Presskumpen versehenen Presse langsam aus. Der Presskuchen wird zerstossen, mit wenig Wasser angefeuchtet, im zinnernen Gefässe auf dem Dampfbade unter Umrühren erwärmt, dann zwischen den durch Dampf erwärmten Pressplatten abermals ausgepresst; die letzten Operationen werden nochmals wiederholt. Das erhaltene Oel wird gemischt, absetzen gelassen und filtrirt (Hannövr. Pharm. 1861). Bei Anwendung bitterer Mandeln werden diese nur trocken und kalt gepresst.

Süsse Mandeln enthalten 40—54 Procent fettes Oel, bittere 28—46 Procent. Man erhält durch Auspressen der süssen Mandeln 35—45 Proc. fettes Oel; der Rest bleibt in der Mandelkleie.

Eigenschaften. Gelbliches, klares, fast geruchloses Oel von mildem Geschmack, dicker flüssig als Mohnöl und die meisten Brassica-Oele, aber dünner flüssig als Olivenöl. Spec. Gew. 0,917 bis 0,920. Wird sehr leicht ranzig. Erstarrt in gelinder Kälte nicht.

Braconnot zerlegte es durch Abkühlung auf — 10° C. in 24 Theile weissen, fast schon bei +6° C. schmelzenden Talg und in 76 Theile in der stärksten Kälte nicht gefrierendes gelbes Oel. Dieses Oel enthält gewöhnliche Oelsäure = $C^{36}H^{34}O^{4}$ als Glycerinverbindung. Liefert sehr feste Seife.

Mit rauchender Salpetersäure vermischt, bildet es Elaïdin, aber weniger rasch als Baumöl.

Prüfung. Das Mandelöl muss geruchlos sein und mild schmecken. Aus frischen, noch feuchten bitteren Mandeln gepresstes Oel enthält Blausäure und ist deshalb verwerflich.

Anwendung. Innerlich in Emulsionen; seltener zur Bereitung von Salben.

Phosphoröl.

Oleum phosphoratum. Huile phosphoré. Linimentum phosphoratum.

Eine Lösung von Phosphor in Olivenöl oder Mandelöl.

Darstellung. Nach der Hannövr. Pharm. (1861) erwärmt man 8 Unzen Provenceröl mit 48 Gran gut abgetrockneten Phosphor in einem passenden Glase durch Eintauchen in heisses Wasser.

bis der Phosphor geschmolzen ist; dann wird das Glas in ein Tuch gewiekelt und geschüttelt, bis sich der Phosphor im Oele gelöst hat. In diesem löst man nun noch 320 Gran Campher durch Schütteln bei mässiger Wärme. Nach dem Erkalten wird das klare Oel von dem etwa ausgeschiedenen Phosphor vorsichtig abgegossen und in gut verstopften, damit ganz gefüllten Gläsern an einem dunklen Orte aufbewahrt. J. E. Schacht's Oleum phosphoratum ist eine Lösung von 1 Theil Phosphor in 80 Theilen Mandelöl.

Eigenschaften. Das Präparat riecht nach Phosphor und raucht an der Luft. Die Lösung des Phosphors in Oel leuchtet im Dunkeln; sie verliert diese Eigenschaft, sobald ihr ätherische Oele zugemischt werden.

Rüböl.

Oleum Raparum. Repsöl.

Aus den Samen verschiedener Brassica-Arten.

a) Wasserrepsöl, aus den Samen von Brassica Rapa.

Das dünnflüssigste aller Brassicaöle (Schübler). Spec. Gew. 0,9167 bei 15° C. Gibt eine schlechtere Seife als Baumöl und Thierfette (Pelletier). Braconnot zerlegte es durch Auspressen bei — 4° C. in 46 Theile gelblichen, geruchlosen, kugelig-kryst. Talg, der bei + 7°,5 C. schmolz und in 54 Proc. gelbes Oel vom Geruch und Geschmack des ganzen Oeles, in der strengsten Kälte flüssig bleibend.

Winterrübsamen gibt 33 bis 36 Proc. Oel, Sommerrübsamen 29 bis 39 Procent.

b) Kohlrepsöl, huile de Colza.

Von Brassica campestris oleifera. Spec. Gew. = 0,9136 bei 15° C. Besitzt unter allen Brassicaölen die geringste Flüssigkeit.

Winterreps (Colza d'hiver). 100 Gewichtstheile Winterrepssamen geben an kalten Aether 50 Procent fettes Oel ab; durch Auspressen erhält man nur 30 bis 41 Proc. Oel und 50 bis 54 Proc. Oelkuchen (Boussingault, Dombasle, Gaujac).

Sommerreps (colza d'été) liefert 33 Proc. Oel.

c) Kohlrübsamenöl, von Brassica campestris napobrassica. Dickflüssig. Ausbeute 33 Gew. Proc. Oel.

Fettes Senföl.

a) Von Sinapis alba. Goldgelb. Ausbeute 36—38 Proc. Oel.

b) Von Sinapis nigra. Goldgelb bis braungelb. Ausbeute nur 15 Procent Oel.

c) Ackersenföl von Sinapis arvensis. Ausbeute 30 Procent Oel.

Chinesischer Oelrettig, Raphanus sativus oleiferus, gibt braungelbes Oel. Ausbeute 50 Procent Oel.

Erdmandelöl (von Arachis hypogaea). Kalt aus den Samen ausgepresst von 0,9163 spec. Gew., gesteht völlig bei — 3 bis — 4° C. zu einer weichen Masse; wird nicht leicht ranzig. Das heissgepresste ist talgreicher.

Buchnussöl, aus den Kernen der Bucheckern (von Fagus sylvatica). Blassgelb, von mildem Geschmack. Liefert eine so weiche Seife wie Mohnöl, bei Talgzusatz eine festere. Ausbeute 19 bis 23 Procent Oel.

Zwetschenkernöl (von Prunus domestica). Gelbbraun. Ausbeute 33 Procent Oel.

Haselnussöl, aus den Kernen von Corylus Avellana. Dickflüssig. Ausbeute der enthülsten Kerne 52—56 Proc. Oel.

Spindelbaumöl, aus den Samen von Evonymus europaeus. Rothbraun. Enthält etwas freie Benzoësäure und essigsaures Glycerin, sogenanntes Acetin.

b) Austrocknende Pflanzenöle.

Dienen zur Firnissbereitung, zur Darstellung von Schmierseifen, aber weder zu Salben, noch zu Pflastern.

Leinöl.

Oleum Lini. Huile de Lin. Linseed-oil.

Vorkommen und Abscheidung. Wird in Oelmühlen aus den Samen von Linum usitatissimum meist warm gepresst. Zum Arzneigebrauche, wenigstens zum innerlichen, sollte es in den Apotheken aus dem Leinsamen kalt gepresst werden. 100 Pfund Leinsamen liefern nur 11—22 Pfund Oel. 100 Pfund Leinkuchen enthalten nach dem Pressen immer noch 15—17 Pfund Oel.

Eigenschaften. Ein etwas dickflüssiges Oel von dunkelgelber Farbe, 0,93 spec. Gew. und bei — 20 bis — 25° C. erstarrend. Ist das Glycerid einer eigenthümlichen Säure, der Leinölsäure $= C^{32}H^{28}O^{4}$. An der Luft trocknet es leicht aus und es wird, um diese Eigenschaft zu verstärken, entweder für sich oder mit Zusatz von wenig Bleioxyd zum Sieden erhitzt. Einen guten Leinölfirniss erzeugt man nach Liebig durch wiederholtes Schütteln von 1 Pfund Leinöl mit ½ Unze feingepulverter Bleiglätte und 1½ Unzen Bleiessig, Absetzenlassen und Abgiessen. Dieser Firniss ist nur wenig gefärbt und trocknet rasch.

Anwendung. In der Technik dient es zur Bereitung von Oelfarben. Leinöl gibt mit Alkalien die weichsten Seifen. In der Pharmacie wird es innerlich und äusserlich angewandt. Es dient auch zur Darstellung des Schwefelbalsams.

Schwefelbalsam.

Balsamum Sulfuris simplex. Baume de Soufre simple. Balsam of Sulfur.

Syn.: Oleum Lini sulfuratum. Huile de Lin sulfuré. Sulfurated Oil. Corpus pro Balsamo Sulfuris.

Darstellung. In einem geräumigen irdenen glasurten oder eisernen Gefässe bringt man Leinöl zum Sieden und trägt nach und nach ¼ des angewandten Oeles Schwefel hinein, bis derselbe völlig gelöst worden ist, erhitzt dann so lange unter beständigem Rüh-

ren, bis die Masse anfängt dicklich zu werden, vermeidet aber, dass sie aufschäume oder sich entzünde; sollte das letztere eintreten, so ersticke man die Flamme mittelst eines bereit liegenden, gut schliessenden Deckels und mässige das Feuer. Wenn die Mischung aufzuwallen beginnt, nehme man das Gefäss rasch vom Feuer. In beiden Fällen kann man aber gewöhnlich das Präparat als verdorben beseitigen.

Eigenschaften. Der Schwefelbalsam ist eine Auflösung des Schwefels in Leinöl, wobei das letztere eine noch nicht ermittelte theilweise Zersetzung (wohl eine Substitution von Schwefel für einen Theil des Wasserstoffs) erfahren hat. Guter Schwefelbalsam stellt nach dem Erkalten eine gallertartige dunkelbraune Masse dar, von unangenehmem Geruch, leicht löslich in 2 Theilen Terpenthinöl und in anderen ätherischen Oelen. Hierdurch entstehen die übrigen Schwefelbalsame, z. B. Balsamum Sulfuris terebinthinatum, anisatum u. s. w., die man auch als Oleum terebinth. sulfuratum, Oleum Anisi sulfuratum bezeichnet.

Anwendung. Aeusserlich und innerlich.

Mohnöl.

Oleum Papaveris. Huile d'Oeillet. Poppy-oil.

Vorkommen und Gewinnung. Wird auf Oelmühlen aus den Samen von Papaver somniferum bereitet. Zum innerlichen Gebrauche bestimmtes Mohnöl sollte in den Apotheken selbst und ohne Anwendung von Wärme bereitet werden. Weisser Mohnsamen liefert 46 Proc. Oel, blauer Mohnsamen 34—63 Proc. Oel.

Eigenschaften. Blassgelbes, dünnflüssiges Oel von 0,913 bis 0,924 spec. Gew., von schwachem Geruch und mildem Geschmack, erst bei —14°,4 bis — 20° C. erstarrend. Trocknet an der Luft langsamer aus, als manche andere hierher gehörigen Oele. Wird durch rauchende Salpetersäure nicht in Elaidin verwandelt (Unterschied vom Olivenöl). Werden 8 Theile Mohnöl mit 1 Theile Chlorkalk angerieben, so bildet sich eine homogene linimentartige Masse, aus der sich das Oel nur schwierig trennt. Diese Eigenthümlichkeit fehlt dem Mandelöle, welches sich aus einer gleichen Mischung mit Chlorkalk

schnell sondert und dadurch vom Mohnöl unterscheiden lässt. Am Lichte kann das Mohnöl völlig gebleicht werden.

Anwendung. Als Speiseöl und in Emulsionen innerlich; mit Liq. Ammonii caustici als Liniment äusserlich. Zu Pflastern und Salben untauglich, da diese leicht austrocknen; aber zu Firnissen in der Oelmalerei geeignet. Die Mohnölseifen sind weich.

Wallnussöl.

Nussöl. Oleum Nucum juglandicum. Huile de Noix.

Vorkommen und Gewinnung. Aus den reifen und zuvor etwas getrockneten Kernen der Wallnüsse durch kaltes Pressen. Ausbeute 40—70 Procent Oel.

Eigenschaften. Blassgelblich, von sehr mildem, angenehmen Geschmack, wird jedoch leicht ranzig und trocknet an der Luft schnell aus.

Wird erst bei —27° C. fest. Liefert weiche Seife.

Anwendung. Wird zu pharmaceutischem Gebrauche sehr selten benutzt; in der Oelmalerei ist es sehr geschätzt.

Weintraubenkernöl, von Vitis vinifera. Ausbeute 12—22 Proc. Oel. Liefert sehr weiche Natronseife.

Hanföl, Hanfsamenöl, von Cannabis sativa. Ausbeute 14 bis 26 Proc. Oel. Liefert weiche Seifen.

Kürbiskernöl, von Curbita Pepo. Ausbeute 25 Proc. Oel aus den enthülsten Kernen.

Sonnenblumenöl, aus den Samenkernen von Helianthus annuus. Ausbeute 15—20 Proc. Oel.

Madiaöl, von Madia sativa; die Samen geben an Aether 41 Procent Oel ab, bei'm gewöhnlichen Pressen aber nur 26 bis 28 Procent.

Tabackssamenöl, von Nicotiana Tabacum, besitzt nichts von der Schärfe des Tabaks.

Leindotteröl, aus den Samen von Myagrum sativum. Ausbeute: 27—31 Proc. Oel.

Crotonöl.

Oleum Crotonis. Huile de Croton. Oil of Croton.

Vorkommen. In den Samen von Croton Tiglium (des Purgircroton, Familie der Euphorbiaceen), den sogenannten Grana Tiglii minora.

Gewinnung. Durch Pressen der zerstampften, mit Weingeist benetzten Samen.

Eigenschaften. Bräunlich gefärbtes fettes Oel, etwas dickflüssig, von unangenehmem Geruch, oft ranzig; schmeckt anfangs milde, später brennend scharf und wirkt heftig purgirend. 1 Th. Crotonöl löst sich in 36 Th. höchstrectificirten Weingeist, in Aether in jedem Verhältniss. Nach Schlippe enthält das Crotonöl die Glyceride der Stearin-, Palmitin-, Myristin- und Laurinsäure; ferner aus der Reihe der Oelsäuren einige Glieder zwischen $C^{34}H^{32}O^{4}$ und $C^{20}H^{18}O^{4}$, dazu noch Angelicasäure $C^{10}H^{8}O^{4}$ und Crotonsäure $C^{8}H^{6}O^{4}$. Die letztere ist weder ein Hautentzünder, noch wirkt sie purgirend. Im nicht ranzigen Crotonöl sind auch die genannten Oelsäuren als Glyceride vorhanden.

Die natürliche Crotonsäure $= C^{8}H^{6}O^{4} = HO,C^{8}H^{5}O^{3}$,
Aequivalent $= 86$,

erscheint als wasserhelles, mit den Wasserdämpfen flüchtiges Oel, von starkem Geruch, saurer Reaction und ist löslich im Wasser. Sie lässt sich durch Kälte nicht zum Krystallisiren bringen. Natron- und Kalisalz sind zerfliesslich; die Lösung derselben gibt mit Bleioxyd-, Quecksilberoxyd- und Silbersalzen weisse Niederschläge. Die Crotonsäure steht in der Mitte zwischen der Acrylsäure $C^{6}H^{4}O^{4}$ und der Angelicasäure $C^{10}H^{8}O^{4}$ (Schlippe).

Die künstliche Crotonsäure $C^{8}H^{6}O^{4}$, welche durch Einwirkung von Kalilauge auf Cyanallyl $C^{6}H^{5},C^{2}N$ entsteht, bildet hingegen tafelförmige Krystalle oder wollige Nadeln, schmilzt bei 72° C., erstarrt bei 70°,5 C. und riecht nach Buttersäure. Ihr käsiges Silbersalz $AgO,C^{8}H^{5}O^{3}$ ist ziemlich löslich im Wasser. (Siehe S. 235.)

Der Hautentzünder des Crotonöls ist ein harziger Stoff, den Schlippe untersucht und Crotonol genannt hat.

Das Crotonol = $C^{18}H^{14}O^{4}$, Aequivalent = 154, ist im Crotonöl zu 4 Procent enthalten. Es ist amorph, von Terpenthinconsistenz, farblos bis schwach weissgelb und riecht schwach, eigenthümlich. Es nähert sich in seinen Eigenschaften am meisten den Alkoholen. Natron- und Kalilauge verharzen es. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, liefert es wenig ätherisches Oel von Modergeruch und viel Harz. Schon bei'm Kochen mit Wasser erleidet es dieselbe Zersetzung. Der oft eigenthümliche Geruch des nicht ranzigen Crotonöls, der die grösste Aehnlichkeit mit dem eines Senegawurzelabsuds hat, rührt von einem solchen ätherischöligen Zersetzungsprodukte des Crotonols her, ebenso das sogenannte ätherische Crotonöl der früheren Analytiker.

Das durch Weingeist gewonnene Crotonöl übt stärker entzündende Wirkung aus, als das durch einfaches Pressen erhaltene Oleum Crotonis.

Das gewöhnliche, ranzig gewordene Crotonöl braucht 23 Theile, das reine fette Crotonöl 35 Th. Weingeist von 85 Proc. zur Lösung. Das Crotonol übt keine purgirende Wirkung aus; der purgirende Stoff des Crotonöls bleibt noch aufzufinden (Schlippe, 1858).

Anwendung des Crotonöls. Innerlich mit grösster Vorsicht in Gaben von ¼ bis höchstens 1 Tropfen; auch eingerieben wirkt es abführend. Die mit Aetzkalk erhaltene Seife wirkt in solchen geringen Gaben nicht mehr abführend.

Prüfung. Das beste Prüfungsmittel des Oels ist seine purgirende Kraft, welche wohl keinem nachgekünstelten Oele bei so geringen Gaben eigen sein wird.

Das **Cardol** = $C^{42}H^{30}O^{4}$ (nach Städeler), in den Samen von Anacardium occidentale, den sogenannten westindischen Elephantenläusen, ist ein dem Schlippe'schen Crotonol ähnlicher Körper. Es erscheint als gelbes bis röthliches Oel von 0,978 spec. Gew. bei 23° C., reagirt neutral, ist leicht löslich in Wasser und Weingeist, bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos, bei'm Erwärmen schwach und angenehm riechend und zieht auf der Haut ähnlich dem Catharidin Blasen.

Ricinusöl.

Oleum Ricini. Oleum Castoris seu Palmae Christi. Huile de Ricin. Castoroil.

Vorkommen und Gewinnung. Das Ricinusöl wird in Ost- und Westindien, auch im südlichen Russland aus den Samen von

Ricinus communis L. (Fam. der Euphorbiaceae) gewonnen, indem man die Samen vorher erhitzt, dann zerreibt und mit Wasser auskocht, nach Anderen, indem man die entschälten Samen kalt presst. Die Samen liefern 60 bis 64 Procent Oel.

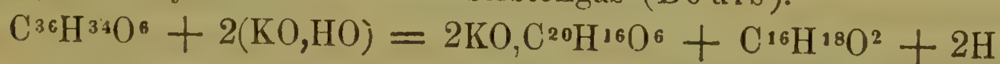
Eigenschaften. Das Ricinusöl ist bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssig (200mal weniger flüssig als Wasser von 18° C.) und gefriert erst bei — 15° C. Spec. Gew. = 0,960 bei 19° C. Im reinsten Zustande ist es farblos, klar, durchsichtig; gewöhnlich ist es etwas gelblich oder grünlich.

Es riecht schwach eigenthümlich, altgewordenes riecht stärker, unangenehm ranzig. Frisches Oel schmeckt milde, altes scharf und kratzend.

Es trocknet an der Luft langsam aus. Gemeiniglich sind die fetten Oele unlöslich in Alkohol; das Ricinusöl löst sich ausnahmsweise in allen Verhältnissen in absolutem Alkohol. Weingeist von 0,844 spec. Gew. löst 3/5 seines Gewichts Ricinusöl. Im Aether ist es leicht löslich. Das Ricinusöl besteht aus Ricinoleïn und kleinen Mengen von Palmitin; bei'm Verseifen mit Alkalien liefert es Glycerin, Ricinölsäure und ein wenig Palmitinsäure.

Die Ricinölsäure = $C^{36}H^{34}O^{6}$, Aequivalent = 298, ist ölig, von 0,940 spec. Gew. und erstarrt bei 0° C. krystallinisch.

Ricinölsäure, mit Kalilauge destillirt, liefert Caprylakohol, Sebacylsäure und Wasserstoffgas (Bouis).



$$C^{36}H^{34}O^{6} + 2(KO,HO) = 2KO,C^{20}H^{16}O^{6} + C^{16}H^{18}O^{2} + 2H$$

Destillirt man Ricinusöl unter Zusatz von 10 bis 12 Grammen Kalihydrat, das in der geringsten Menge Wassers aufgelöst ist, so erhält man wenigstens 5 Cubikcentimeter eines flüchtigen öligen Produkts (Caprylalkohol), welches auf Wasser schwimmt und einen lange anhaftenden Geruch besitzt. Je mehr fremde Oele dem Ricinusöle beigemischt sind, um so weniger Caprylalkohol wird es bei dieser trockenen Destillation mit Kalihydrat liefern (Bouis).

Bei Einwirkung von Salpetersäure auf Ricinusöl erhält man Oenanthylsäure $C^{14}H^{14}O^{4}$ und Blausäure im Destillate und in der Retorte bleiben Korksäure, Oxalsäure u. s. w.

Chromsaures Kali und Schwefelsäure, mit Ricinusöl destillirt, lieferen Oenanthylsäure $C^{14}H^{14}O^{4}$, Valeraldehyd $C^{10}H^{10}O^{2}$ und andere Produkte.

Untersalpetersäure, auf Ricinusöl einwirkend, erzeugt Ricinelaïdin, wodurch das Oel gesteht und wachsähnlich wird.

Ricinelaïdin = $C^{6}H^{5}O^{3},HO,2C^{36}H^{33}O^{5}$, bildet weisse Warzen, die bei 45° C. schmelzen; sie liefern bei'm Verseifen Ricinelaïdinsäure = $C^{36}H^{34}O^{6}$. Letztere schmilzt bei 50° C. und erstarrt bei 48°,5 C. Bei der trockenen Destillation des Ricinelaïdins entweichen Oenanthol = $C^{14}H^{14}O^{2}$ und Acroleïn = $C^{6}H^{4}O^{2}$.

Anwendung. Das Ricinusöl wird für sich und in Emulsionsform innerlich sehr häufig angewendet. 1851 wurden aus Ostindien allein in London über 66,000 Blechcanister (à circa 40 Pfund) Ricinusöl eingeführt.

Prüfung. Seine Dickflüssigkeit und seine Löslichkeit in absol. Alkohol sind besonders characteristisch. Es muss milde, nicht scharf schmecken und darf nicht ranzig riechen.

Thierische Oele. Thrane.

Fette finden sich in allen festen und flüssigen Theilen des Thierorganismus, in allen Geweben und sind allen Proteinsubstanzen beigesellt. In grösserer Menge finden sie sich im Bindegewebe, im sogenannten Panniculus adiposus (unter der Haut), dann im Netz in der Bauchhöhle, in der Umgebung der Nieren, im Mark der Knochen, im Nervenmark, in der Leber (besonders bei Fischen) und in der Milch. Krankhaft in Fettgeschwülsten, bei Fettsucht und bei fettiger Entartung der verschiedenen Gewebe. In letzterem Falle sind übrigens häufig nicht die Gewebsbestandtheile in Fett umgewandelt, sondern wegen übermässiger Fettanhäufung in ihnen zu Grunde gegangen (Schlossberger).

Ein Theil der Fette des Thierkörpers stammt direct aus den Fetten der genossenen Pflanzen, ein anderer Theil wohl aus dem Stärkemehl, Dextrin, Zucker und den Proteinsubstanzen der Pflanzen, die durch den Assimilationsprocess der Thiere in Fett umgewandelt worden sind.

Die Gewinnung der fetten Thieröle geschieht theils durch Auspressen, theils durch Ausbraten, theils durch Ausziehen mit Aether oder Schwefelkohlenstoff, z. B. die Gewinnung des Fettes der Knochen und des Wollschweisses.

Wie bei den Pflanzenölen kommen auch bei den Thierölen schmierigbleibende und austrocknende Oele vor; zu letzteren gehört z. B. der Leberthran, zu den ersteren zählen alle oleïnhaltigen Thierfette und Thieröle, so in der Butter, dem Ochsenfüssefette, dem Gänsefett u. s. w. Früher waren eine Menge solcher fetten Thieröle gebräuchlich, z. B. Aalfett, Aschfett (von Salmo Thymallus), Häringsthran, Hechtfett, Schlangenfett, Vipernfett, Fischotterfett, Robbenthran (von Phoca vitulinis) etc.

Jetzt ist nur noch der Stockfischleberthran in der Medicin allgemein in Anwendung.

Stockfischleberthran.

Oleum Jecoris Aselli. Huile de Foie de Morue. Cod-Oil.

Syn.: Berger Leberthran. Liver-Oil.

Das Oel aus den Lebern der Schellfische (Gadoidei), besonders des Dorsch (Gadus Callarias), des Kabljau (Gadus Morrhua), des Köhlers (G. Carbonarius) u. s. w., in den nördlichen Meeren. Ueber dessen Gewinnung vergl. Bd. I. S. 454.

Ol. Jecor. Aselli album. Blanker Leberthran.

Klar, goldgelb, nicht unangenehm fischähnlich riechend, fettig und fischartig süsslich schmeckend, im Schlunde etwas reitzend, von schwach saurer Reaction. Spec. Gew. 0,923 bei 17°,5 C. In Aether völlig löslich. Alkohol löst 2,5 bis 4,5 Proc. davon. Scheidet bei — 17° C. Talg aus. Trocknet an der Luft sehr langsam ein.

Ol. Jecor. Aselli fuscum. Braunblanker Leberthran.

Kastanienbraun, dickflüssiger als der blanke und stärker, jedoch nicht unangenehm riechend, schwach bitter schmeckend, von stärker saurer Reaction als der vorige. Spec. Gew. 0,924 bei 17°,5 C. Aether löst ihn völlig. Alkohol löst 3 bis 7 Procent desselben.

Ol. Jecoris Aselli fuscum empyreumaticum. Dunkelbrauner Leberthran.

Dunkelbraun, in durchfallendem Lichte grünlich, nur in dünnen Schichten durchsichtig, syrupdick, von widrig brenzlichem Geruch, widrig brenzlichem, bitteren Geschmack und von sehr saurer Reaction. Spec. Gew. 0,929 bei 17°,5 C. Löslich im Aether. Alkohol nimmt 6 bis 7 Proc. davon auf.

Bestandtheile des Leberthrans nach de Jongh (Berzelius Jahresb. 1844, XXIII, 663):

Oleïn, dessen Oelsäure 70 bis 74 Proc. des Thrans ausmacht; sogenanntes Margarin, dessen fette Säuren 12 bis 16 Proc. des Thrans betragen (Luck's sogenannte Gadinsäure ist wohl nur unreine Palmitinsäure);

Glycerin, aus Oleïn und sogenanntem Margarin abgeschieden, 9 bis 10 Proc. des Thrans ausmachend;

Butyrin und Acetin, deren Buttersäure und Essigsäure zusammen höchstens 0,3 Proc. des Thrans betragen;

Gallenstoffe (darunter das Färbende des Leberthrans, als Gaduin bezeichnet) im Ganzen höchstens 1 Procent; (conc. SO^3 färbt ächten Leberthran violett);

Jod, Chlor, Brom, Phosphor, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kalk, Talkerde und Natron in kleinen Mengen. Das Jod beträgt nach de Jongh 0,03 bis 0,04 Proc. des Leberthrans. (Vergl. Bd. II. S. 172.)

Winkler hat dem Leberthran den Glyceringehalt abgesprochen, doch überzeugte sich H. Ludwig von der Anwesenheit des Glycerins unter den Verseifungsprodukten des frischen ächten Leberthrans. Das Jod lässt sich aus der mit SO^3 beinahe neutralisirten Asche der Leberthranseife (aus 2 Unzen Leberthran und jodfreier Natronlauge bereitet) als Jodnatrium durch Weingeist ausziehen und im Abdampfrückstande dieses Auszugs durch salpetrigsaures Kali, Salpetersäure und Stärkekleister nachweisen.

Oleum Rajae.

Huile de Foie de Raie.

Durch Auskochen der Leber von Raja clavata und Raja Batis mit Wasser bereitet; wird in Frankreich auf dieselbe Weise, wie bei uns der Leberthran angewendet.

Hellgelb, riecht wie Wallfischthran. Spec. Gewicht = 0,928, röthet Lacmus nicht. Soll reicher an Jod sein als der Berger Leberthran.

Zu den Thranarten, welche jodfrei sind, gehört unter anderen der dickflüssige, unangenehm riechende Seehundsthran.

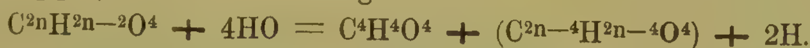
Oelsäuren oder Acrylsäuren.

Der gemeinen Oelsäure $C^{36}H^{34}O^4$ der nichttrocknenden Pflanzen- und Thieröle schliessen sich in Bezug auf ähnliche Formel $C^{2n}H^{2n-2}O^4$, ähnliches chemisches Verhalten und ähnliches Vorkommen eine Reihe anderer Säuren an, die zu der Oelsäure in einem ähnlichen Verhältniss stehen, wie die geruchlosen, wenig flüchtigen, festen Talgsäuren zu den riechenden, flüchtigen, tropfbarflüssigen fetten Säuren von der Caprinsäure abwärts bis zur Buttersäure, Essigsäure und Ameisensäure herab. Das oberste Glied der Oelsäuregruppe bildet die Erucasäure (Darby) oder Brassicasäure (Websky) = $C^{44}H^{42}O^4$. Von ihr abwärts gelangt man zur Döglingsäure (Scharling) = $C^{38}H^{36}O^4$ und der Oleïnsäure oder gemeinen Oelsäure = $C^{36}H^{34}O^4$, welche von Gottlieb zuerst rein dargestellt wurde. Die übrigen bekannten Glieder der Oelsäuregruppe sind die

Physetölsäure oder Hypogäsäure = $C^{32}H^{30}O^4$ (Hofstädter, Gössmann und Scheven), im Walrathöl und Erdmandelöl;
Cimicinsäure (Carius) und Moringasäure (Walter) = $C^{30}H^{28}O^4$;
Damolsäure (Städeler) = $C^{26}H^{24}O^4$, } beide im Kuhharn;
Damalursäure (Städeler) = $C^{14}H^{12}O^4$, }
Pyroterebylsäure (Rabourdin) = $C^{12}H^{10}O^4$, Oxydationsprodukt aus Terpenthinöl;
Angelicasäure (Buchner) = $C^{10}H^8O^4$ (siehe S. 253);
Crotonsäure (Schlippe) = $C^8H^6O^4$ (siehe S. 235 und 287)
und Acrylsäure (Redtenbacher, 1843) = $C^6H^4O^4$ (siehe S. 228).

Wie man sieht, bleiben noch viele Lücken dieser Reihe auszufüllen; es fehlen die Glieder mit C^{16}, C^{18}, C^{20} (die Campholsäure von Delalande und Barth ist zwar = $C^{20}H^{18}O^4$, zeigt aber Eigenschaften, die sie als nicht hierher gehörig erkennen lassen) und die Glieder mit C^{22}, C^{24}, C^{28}, C^{34}, C^{40} und C^{42}.

Eine gemeinschaftliche chemische Reaction der Glieder der Acrylsäure-Oelsäurereihe ist, dass sie bei'm Schmelzen mit Kalihydrat Essigsäure liefern und eine zweite flüchtige fette Säure der Ameisensäure-Stearinsäuregruppe, nach der Gleichung:



$$C^{2n}H^{2n-2}O^4 + 4HO = C^4H^4O^4 + (C^{2n-4}H^{2n-4}O^4) + 2H.$$

Z. B. die Acrylsäure = $C^6H^4O^4$ zerfällt bei Einwirkung des Aetzkalis in Essigsäure und Ameisensäure:



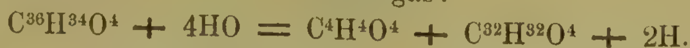
$$C^6H^4O^4 + 4HO = C^4H^4O^4 + C^2H^2O^4 + 2H.$$

Die Crotonsäure $C^8H^6O^4$ liefert, mit Kali geschmolzen, ebenfalls Essigsäure: $C^8H^6O^4 + 4HO = 2(C^4H^4O^4) + 2H$.

Die Angelicasäure $C^{10}H^8O^4$ liefert dabei Essigsäure und Propionsäure. $C^{10}H^8O^4 + 4HO = C^4H^4O^4 + C^6H^6O^4 + 2H$.

Die Brenzterebinsäure (Pyroterebylsäure) $C^{12}H^{10}O^4$ liefert bei'm Schmelzen mit Kalihydrat Essigsäure und Buttersäure (Chautard).

Die gemeine Oelsäure liefert bei dieser Zersetzung durch Kalihydrat Essigsäure, Palmitinsäure und Wasserstoffgas:



$$C^{36}H^{34}O^4 + 4HO = C^4H^4O^4 + C^{32}H^{32}O^4 + 2H.$$

Schiff betrachtet deshalb die Säuren der Oelsäure-Acrylsäure-Reihe als flüchtige fette Säuren $C^{2n}H^{2n}O^4$, in denen 1 Aequivalent Wasserstoff durch das Aldehydradical Vinyl = C^4H^3 ersetzt sei, so z. B. Angelicasäure = Vinylpropionsäure = $C^6H^5(C^4H^3)O^4$.

Hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften scheiden sich die hierhergehörigen Säuren in zwei Gruppen, in unzersetzt flüchtige und in bei der Erhitzung sich zersetzende.

Unzersetzt flüchtig sind:

Acrylsäure = $C^6H^4O^4$, dünnflüssig, essigsäureähnlich, in der Nähe von 100° C. siedend.

Crotonsäure = $C^8H^6O^4$, bald ölig, bald krystallisirt, mit den Wasserdämpfen destillirbar.

Angelicasäure = $C^{10}H^8O^4$, krystallisirbar, bei 45° C. schmelzend, siedet bei 190° C.

Pyroterebylsäure = $C^{12}H^{10}O^4$, ölig, in 24 Theilen Wasser löslich, von buttersäureähnlichem Geruch, 1,01 spec. Gew., siedet bei 210° C.

Damalursäure = $C^{14}H^{12}O^4$, ölig, dichter als Wasser, riecht der Valeriansäure ähnlich; findet sich unter den flüchtigen Säuren des Kuhharns; Damolsäure = $C^{26}H^{24}O^4$ ölig, schwerer als Wasser, noch unzersetzt flüchtig.

Bei'm Erhitzen zersetzen sich:

Cimicinsäure = $C^{30}H^{28}O^4$, gelbliche, schwach und eigenthümlich ranzig riechende kryst. Masse, die bei 43°,8 bis 44°,4 C. schmilzt, bei der Destillation sich grösstentheils zersetzt, leichter als Wasser, unlöslich darin, schwer löslich in absolutem Alkohol mit saurer Reaction, leicht löslich in Aether. Findet sich in der Blattwanze Raphigaster punctipennis Illiger. 200—300 Stück dieser Thiere liefern gegen 12 Grammen Cimicinsäure.
Der diese Säure begleitende übelriechende Stoff ist äusserst veränderlich. Bei'm Schmelzen der Cimicinsäure mit Kalihydrat bildet sich Essigsäure.

Physetölsäure oder Hypogäsäure = $C^{32}H^{30}O^4$, im Walrathöl und im Oele von Arachis hypogaea. Farblose nadelförmige Anhäufungen bei 30° (Physetölsäure), bei 34—35° (Hypogaesäure) schmelzend, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird an der Luft rasch gelb und nimmt dabei ranzigen Geruch an. Liefert bei der trockenen Destillation Sebacylsäure. Bei Einwirkung von salpetriger Säure liefert sie Gäidinsäure = $C^{32}H^{30}O^4$, eine farblose, grösstentheils strahlig krystallinisch erstarrende Masse, deren Schmelzpunkt 38° C.

Gemeine Oelsäure = $C^{36}H^{34}O^4$, Krystalle, bei + 14° C. schmelzend.

Döglingsäure = $C^{38}H^{36}O^4$, im Thrane des Dögling (Balaena rostrata), schmilzt bei + 16° C. und erstarrt bei einigen Graden über 0° C.

Brassicasäure oder Erucasäure = $C^{44}H^{42}O^4$, im Rapsöl, im weissen und schwarzen Senfsamen. Krystallisirt in glänzenden Blättchen, die bei 34° C. schmelzen.
Sämmtliche Säuren dieser Gruppe sind einbasisch; es kommt ihnen allen die Formel $HO,C^{2n}H^{2n-3}O^3$ und ihren normalen Salzen die Formel $MO,C^{2n}H^{2n-3}O^3$ zu.

Da die Acrylsäure $C^6H^4O^4$ aus dem Glycerin leicht erhalten werden kann, das Glycerin aber einen Hauptbestandtheil der fetten Oele bildet, so ist es denkbar, dass die ganze Gruppe aus dem Glycerin abstammt, indem sich $n(C^2H^2)$ mit der aus Glycerin hervorgehenden Acrylsäure vereinigen, um diese Säuren zu bilden, in ähnlicher Weise, wie man die Säuren der Ameisensäure-Stearinsäure-Gruppe als hervorgegangen aus Ameisensäure + Kohlenwasserstoff = $C^2H^2O^4 + n(C^2H^2)$ betrachtet.

Für die Acrylsäure kennt man sowohl den Aldehyd (das Acrolein = $C^6H^4O^2$) als auch den Alkohol (den Allylalkohol = $C^6H^6O^2$). Für alle übrigen Glieder dieser Gruppe sind die entsprechenden Aldehyde und Alkohole noch aufzusuchen.

Oelsäure.

Acidum oleaceum. Acide oléique. Oleic acid.

Formel = $C^{36}H^{34}O^{4}$ = $HO,C^{36}H^{33}O^{3}$. Aequivalent = 282.

Geschichtliches. Von Chevreul zuerst beobachtet; Gottlieb stellte sie zuerst rein dar und ermittelte ihre Zusammensetzung.

Vorkommen. Sie findet sich als Glycerid (ölsaures Glycerin oder Oleïn) im Menschenfett, Schweineschmalz, Ochsenfett, in der Butter, im Gänsefett, im Olivenöl und Mandelöl und wahrscheinlich in allen sogenannten nicht trocknenden fetten Oelen des Thier- und Pflanzenreichs. Je weicher und je leichter schmelzbar die Fette beider Reiche, um so mehr Oleïn enthalten sie; aber auch die härtesten natürlichen Talge sind nicht ganz frei von Oleïn.

Abscheidung. Butter oder Gänsefett, Oliven- oder Mandelöl kocht man mit mässig concentrirter Kalilauge, bis ein klarer Seifenleim entstanden ist; dieser wird sodann mit verdünnter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure bis zur Abscheidung der fetten Säuren vermischt und das saure Gemenge durch Erhitzung in einem Destillirapparate von den mit den Wasserdämpfen flüchtigen fetten Säuren (Buttersäure u. s. w.) befreit.

Die im Destillirgefäss hinterbliebenen nicht flüchtigen fetten Säuren werden erkältet, von der sauren Flüssigkeit getrennt und zwischen Fliesspapier gepresst, wobei die Oelsäure ins Papier eindringt, während die Talgsäuren als feste Massen beseitigt werden. Durch Auspressen des Papiers gewinnt man einen Theil der rohen Oelsäure, durch Erwärmen des Papiers mit Wasser und Abschöpfen der aufschwimmenden öligen Flüssigkeit erhält man die übrige Oelsäure.

Man digerirt die gesammte Oelsäure im Wasserbade mit feinzerriebenem gelben Bleioxyd bis zur Pflasterbildung und erschöpft das Pflaster mit Aether; der letztere löst alles vorhandene ölsaure Bleioxyd auf, zugleich aber auch die Bleiverbindungen der während der Arbeit oxydirten Oelsäure und den gebildeten braunen Farbstoff. Man trennt die Aetherlösung von den ungelöst gebliebenen pflasterartigen Bleioxyd-Verbindungen der noch vorhanden gewesenen Talgsäuren, verdunstet den Aether, zerlegt den Rückstand mit Salzsäure und Alkohol, filtrirt vom gebildeten Chlorblei ab, verdunstet aus dem Filtrate den Alkohol und wäscht die hinterbleibende Oelsäure mit Wasser.

Durch Abkühlung auf — 6° bis — 7° C. krystallisirt daraus Oelsäure, welche durch Benetzen mit Alkohol und Auspressen gereinigt wird. Doch ist es oft nicht möglich, durch Erkälten Krystalle zu erhalten. Man versetzt alsdann die rohe Oelsäure mit Aetzammoniakflüssigkeit in grossem Ueberschuss, fällt die Lösung mit Chlorbaryum und kocht den Niederschlag mit Weingeist von mittlerer Stärke, wobei das Barytsalz zu einer durchsichtigen zähen Flüssigkeit schmilzt.

Aus der heissfiltrirten Abkochung scheidet sich der ölsaure Baryt in kryst. Schüppchen ab, während Farbstoff und das Barytsalz der oxydirten Oelsäure gelöst bleiben. Durch wiederholtes Auskochen des zähflüssigen Barytsalzes mit Weingeist und Abkühlen der Abkochung gewinnt man den Rest des reinen ölsauren Baryts in Krystallen. Man krystallisirt denselben einigemale aus Alkohol um, bis er ein blendend weisses, lockeres, fein krystallinisches Pulver darstellt, das bei 100° C. nur ein wenig zusammenbackt, ohne zu schmelzen. Aus diesem reinen ölsauren Baryt $BaO,C^{36}H^{33}O^{3}$ scheidet man durch wässrige Weinsäure die Oelsäure ab, wäscht sie mit Wasser sorgfältigst aus und trocknet sie bei einer + 10° C. nicht

übersteigenden Temperatur in einem Strome wasserfreien Kohlensäuregases oder im Vacuum (Gottlieb).

Eigenschaften. Die Oelsäure ist über + 14° C. eine völlig wasserhelle, farblose Flüssigkeit von ölartiger Consistenz, ohne Geruch und Geschmack, ohne röthende Wirkung auf Lacmuspapier und selbst in Weingeist gelöst, dasselbe nicht röthend. Bei + 4° C. etwa erstarrt die Oelsäure zu einer ganz weissen krystallinischen Masse; im Augenblicke des Erstarrens zieht sie sich bedeutend zusammen, wodurch der noch flüssig gebliebene Antheil über die Oberfläche der festen Oelsäure herausgepresst wird. Die feste Oelsäure ist sehr hart. Aus weingeistiger Lösung krystallisirt die Oelsäure in langen Nadeln.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei + 14° C. Im festen Zustande zieht sie keinen Sauerstoff an; die flüssige Oelsäure hingegen oxydirt sich leicht und schnell und verliert dabei ihre Fähigkeit, bei niederer Temperatur zu erstarren, färbt sich gelb bis braun, nimmt ranzigen Geruch und Geschmack an und röthet nun Lacmuspapier stark. Solche ranzige Oelsäure wird sehr zähe. Reine Oelsäure kann mit Silberoxyd nicht unzersetzt verbunden werden; das Gemisch schwärzt sich unter Abscheidung metallischen Silbers und die Oelsäure ist in Folge dessen oxydirt. Ranzig gewordene Oelsäure reducirt Silber nicht mehr. Die Oelsäure kann nicht unverändert destillirt werden. Sie gehört zu den schwächsten Säuren.

Bei der trockenen Destillation der Oelsäure entweichen Sebacylsäure $C^{20}H^{18}O^{8}$ (im Destillate erkennbar an ihrer Fällbarkeit durch Bleisalze, ihrer Löslichkeit in Wasser und ihrer Krystallisirbarkeit), flüssige Kohlenwasserstoffe, die zwischen 160 und 280° C. sieden, Kohlenwasserstoffgase (darunter Aethylengas), Kohlensäure und etwas unveränderte Oelsäure; in der Retorte bleibt Kohle.

Ausserdem finden sich noch Caprinsäure, Caprylsäure, kleine Mengen von Valeriansäure, Buttersäure und Essigsäure unter den flüchtigen Zersetzungsprodukten der Oelsäure durch die Hitze.

Mit zunehmender Oxydation der Oelsäure nimmt die Sebacylsäure unter den Zersetzungsprodukten bei der trocknen Destillation ab (Gottlieb).

Mit concentrirter Salpetersäure behandelt, liefert die Oelsäure Elaïdinsäure, Korksäure, Pimelinsäure, Adipinsäure und Lipinsäure, welche im Rückstande bleiben (Laurent) und in dem Destillate finden sich Caprinsäure, Pelargonsäure, Caprylsäure, Oenanthylsäure, Capronsäure, Valeriansäure und Buttersäure (Redtenbacher). Zu den im Rückstande bleibenden Oxydationsprodukten kommen noch Lepargylsäure und Fettsäure.

Bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Olivenöl bilden sich nach Fremy Metoleïnsäure und Hydroleïnsäure, beide ölig und bei der trockenen Destillation die öligen Kohlenwasserstoffe $C^{12}H^{12}$ und $C^{18}H^{18}$ liefernd.

Oelsaures Kali bildet eine zerreibliche, an feuchter Luft zerfliessende Masse, die in 4 Theilen Wasser sich löst. Die dicke Lösung wird durch mehr Wasser unter Abscheidung eines gallertartigen sauren Salzes zersetzt.

Oelsaurer Baryt = BaO, $C^{36}H^{33}O^{3}$.

Unlöslich in Wasser. Enthält 21,9 Proc. Baryt. Die übrigen Eigenschaften desselben wurden auf S. 295 schon angegeben.

Oelsaures Bleioxyd = PbO,$C^{36}H^{33}O^{3}$.

Ein lockeres weisses Pulver, welches schon nahe 80° C. zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt, die nach dem Erkalten spröde wird und durchscheinend bleibt (Gottlieb).

Das Bleipflaster, aus 1 Theil Bleioxyd und 2 Theilen Olivenöl bereitet, ist annähernd $4PbO,3C^{36}H^{33}O^3$.

Anwendung der Oelsäure. Sie bildet den vorwaltenden Bestandtheil der Oelseifen und Bleipflaster.

Elaïdinsäure.

Formel = $C^{36}H^{34}O^4$ = $HO,C^{36}H^{33}O^3$. Aequivalent = 282.

Entdeckt 1832 von Boudet. Dieser fand, dass Oelsäure und schmierig bleibende fette Oele bei Berührung mit kalt bereiteter Lösung von saurem salpetersauren Quecksilberoxydul fest werden und wachsartige Consistenz annehmen. Dieselbe Erscheinung zeigt sich auch bei Einwirkung der gasförmigen salpetrigen Säure auf diese Fette und die genannte Quecksilberoxydullösung wirkt nur in Folge ihres Gehaltes an salpetriger Säure. Der dabei aus Oleïn gebildete Körper ist Elaïdin = elaïdinsaures Glycerin; nimmt man Oelsäure, so entsteht daraus feste Elaïdinsäure.

Hierbei erleidet die Oelsäure nur eine Molecularänderung, eine Umsetzung in die mit ihr isomere Elaïdinsäure. Bei Anwendung gewöhnlicher Oelsäure entsteht nach Meyer als Nebenprodukt ein rother öliger Körper vom Geruch des Unguentum oxygenatum.

Wenige Grane untersalpetersaures Bleioxyd, in mässig concentrirte Schwefelsäure geworfen, die sich unter einer Schicht von Oelsäure befindet, reichen hin, diese in Elaïdinsäure umzuwandeln, selbst wenn die Oelsäure 200mal das Gewicht der Bleisalze beträgt, doch dauert die Umwandlung dann mehre Tage, ja Wochen (Gottlieb).

Eigenschaften. Die Elaïdinsäure bildet perlmutterglänzende Blättchen, sie schmilzt bei 44—45° C., ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist; die Lösung röthet Lacmuspapier. In Aether ist sie weniger leicht löslich. An der Luft liegend nimmt sie nach und nach Sauerstoff auf und ranzigen Geruch an.

Bei der trockenen Destillation der Elaïdinsäure bemerkt man keine Bildung von Caprinsäure, oder von Caprylsäure, vielmehr destillirt der grösste Theil der Elaïdinsäure unverändert über.

Mit Kalihydrat geschmolzen, zerfällt sie in Essigsäure und Palmitinsäure.

Elaïdinsaures Natron bildet silberglänzende Kryställchen, löslich in Wasser.

Elaïdinsaures Silberoxyd = $AgO,C^{36}H^{33}O^3$. Kleine Säulen, unlöslich im Wasser. Enthält 29,8 Proc. Silberoxyd.

Ricinölsäure = $C^{36}H^{34}O^6$ = $HO,C^{36}H^{33}O^5$ (siehe S. 289) und

Leinölsäure = $C^{32}H^{28}O^4$ gehören nicht zur Reihe der Säuren $C^{2n}H^{2n-2}O^4$. Wahrscheinlich finden sich in den austrocknenden Oelen Säuren, die der Leinölsäure homolog sind. Das Crotonol von Schlippe = $C^{18}H^{14}O^4$ unterscheidet sich in der Formel durch minus $C^{14}H^{14}$ von der Leinölsäure (siehe Seite 288).

Ranzigwerden der Oele. Unter Einfluss eiweissartiger Substanzen, Feuchtigkeit und Wärme erleidet das neutrale Oleïn der Samen, (z. B. von Lein, Raps, Senf, Mohn, Erdnüssen, Sesam, Leindotter, Wallnüssen, Haselnüssen, süssen und bitteren Mandeln) eine rasche Zersetzung, wobei Glycerin zerstört und Oelsäure frei gemacht wird, die sich dann ihrerseits weiter verändert. So werden Mandelkleie und Leinsamenmehl rasch ranzig, desgleichen die Mandelmilch, die Speiseöle u. s. w. (Pelouze).

Prüfung fetter Oele und Thrane. Darüber vergleiche C. Calvert, Archiv d. Pharm. Oct. 1854; 2. R. 80. Bd. S. 65. Auch Cailletet, Archiv d. Pharm. 2. R. 106. Bd. S. 338; daselbst auch über Seifenprüfung.

Seife.

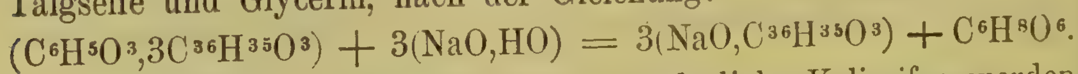
Sapo. Savon. Soap.

Die in der Haushaltung und der Pharmacie benutzten Seifen sind in Wasser lösliche Verbindungen von Oel- und Talgsäuren mit Natron oder Kali.

Schon Plinius kennt die Seife und erklärt sie für eine Erfindung der Gallier. „Fit ex sebo et cinere, optimus fagino et caprino, duobus modis, spissus ac liquidus."

Darstellung. Man bereitet die Seifen fabrikmässig aus verschiedenen thierischen Talgarten, Fetten und Thranen, sowie aus Pflanzenölen, indem man diese mit einer Lauge von Aetzkali oder Aetznatron so lange erhitzt, bis alles Fett verschwunden ist. Zu concentrirte alkalische Laugen erzeugen keine Seifen; es muss so viel Wasser zugegen sein, dass die gebildete Seife sich im Wasser lösen und eine schleimige, dicklige Masse, den Seifenleim, bilden kann. Um die Seife von der Flüssigkeit, dem abgeschiedenen Glycerin und dem überschüssigen Alkali zu trennen, setzt man nach und nach so lange Kochsalz zur Flüssigkeit, bis sie vollkommen geronnen ist, lässt dann erkalten und findet die gebildete Seife als feste Masse aus der Flüssigkeit abgeschieden. Zu ihrer weiteren Reinigung wird sie noch ein oder mehremale in einer schwachen alkalischen Lauge gelöst, durch Kochsalz ausgeschieden, in Formen gegossen und getrocknet.

Erklärung. Bei Einwirkung von Kali- oder Natronlauge auf fette Oele und Talge wird ölsaures und talgsaures Alkali (d. i. Seife) gebildet und das Glyceryloxyd in Verbindung mit Wasser als Glycerin ausgeschieden. Z. B. Stearin, mit Natronlauge behandelt, gibt Talgseife und Glycerin, nach der Gleichung:



$$(C^6H^5O^3,3C^{36}H^{35}O^3) + 3(NaO,HO) = 3(NaO,C^{36}H^{35}O^3) + C^6H^8O^6.$$

Im Kochsalz sind die Natronseifen unlöslich; Kaliseifen werden durch Kochsalz in Natronseifen umgewandelt, unter Bildung von Chlorkalium.

Eigenschaften. Je nach den Bestandtheilen besitzen die Seifen sehr verschiedene Eigenschaften.

Man unterscheidet harte Seifen und weiche oder Schmierseifen.

Die harten Seifen enthalten als Basis Natron und fette Säuren aus Talgarten, Fetten und nichttrocknenden Pflanzenölen, (aus Hammeltalg, Schweinefett, Palmöl, Cocosnussöl, Olivenöl etc.).

Die weichen oder Schmierseifen enthalten Kali als Basis und fette Säuren aus Thranen (Wallfischthran, Seehundsfett) oder austrocknenden Pflanzenölen (wie Hanfsamenöl, Leinöl).

Die Oelseifen enthalten vorherrschend ölsaures Alkali, die Talgseifen überwiegend talgsaures Alkali.

Ein häufiger Zusatz der Palmölseifen ist Harz (Colophonium), um sie fester, durchsichtiger und zum Austrocknen weniger geneigt zu machen.

Die Kali- und Natronseifen sind in heissem Wasser zu schäumenden Flüssigkeiten löslich; mit vielem Wasser vermischt, scheidet die Lösung der Talgseifen saures talgsaures Alkali in perlmutterglänzenden Blättchen ab, während freies Alkali in Lösung bleibt.

Mit Erdalkali-, Erd- und Schwermetalloxydsalzen zerlegen sich die Seifenlösungen; die Niederschläge (öl- und talgsaure Metalloxyde) sind farblos oder gefärbt, pflasterartig. Aus diesem Grunde gerinnen die Seifenlösungen bei Anwendung harter (kalk- und talkerdehaltiger) Wässer, während Regenwasser oder destillirtes Wasser sie nicht zersetzen.

Natrontalgseife oder Hausseife.

Syn.: Talgseife. Sapo sebacinus. Sapo domesticus.

Formel. Annähernd $NaO,C^{36}H^{35}O^{3}$ (talgsaures Natron).

Darstellung. Durch Verseifung des Thiertalgs mit Kalilauge oder Natronlauge und Ausscheidung der Seife mittelst Kochsalz. Sechs Centner Talg geben gegen 10 Centner Seife, die an der Luft noch um 10 Proc. eintrocknet. Die Kernseife des Handels enthält 15—27 Proc. Wasser; die gefüllte Seife 33—60 Proc. Wasser.

Die Marmorirungen der Kernseife rühren von beigemengten Eisen- und Manganverbindungen her, rothe Färbungen von Zinnober.

Eigenschaften. Gute Hausseife erscheint grauweiss, ziemlich hart; auf dem Schnitt zeigt sie ein faseriges, streifiges oder geflammtes Ansehen.

Ihr Geruch ist nicht angenehm, ihr Geschmack widerlich. Ihre heissbereitete weingeistige Auflösung erstarrt bei'm Erkalten gallertartig.

Pharmaceutische Anwendung. Zur Bereitung des Opodeldock (Linimentum saponato-camphoratum). Die hannövr. Pharm. von 1861 lässt 1½ Unzen Sapo sebacinus und drei Drachmen Camphora in 14 Unzen Spirit. Vini rectificatiss. in einem Kolben bei gelinder Wärme lösen, 3 Drachmen Liq. Ammon. caust., 1 Drachme Ol. Rorismarini und ½ Drachme Ol. Thymi hinzufügen, noch warm durch ein auf einem erwärmten, bedeckten Trichter befindliches Filtrum filtriren und das Filtrat in wohlverstopften Gläsern aufbewahren.

Die preuss. Pharm. VII. Ausg. 1862 lässt 24 Theile (aus Baumöl und Schweinefett bereitete) Sapo medicatus, und 8 Theile Campher in 320 Theilen Spir. Vin. rectificatissimus warm lösen und warm filtriren. Erst zum Filtrate werden 16 Theile Ammon. caust. solut., 2 Theile Ol. Rorismar. und 1 Theil Ol. Thym. hinzugefügt und das Gemisch in Gläschen vertheilt rasch erkaltet.

Mittelst einer Oeltalgseife erzielt man ein durchsichtigeres Präparat, als mittelst einer Talgseife.

Opodeldock soll durchscheinend und ohne ausgeschiedene Sternchen sein, nicht zu hart und bei Handwärme leicht schmelzen.

Natronölseife oder medicinische Seife.

Syn.: Sapo medicatus. Spanische, venetianische, marseiller, türkische Seife. Sapo hispanicus seu alicantinus, seu venetus. Baumölseife.

Formel. Annähernd $NaO,C^{36}H^{33}O^{3}$ (ölsaures Natron).

Darstellung. Die Baumölseife wird in südeuropäischen Ländern, in der Heimath des Oelbaums, durch Kochen von gemeinem, nicht zur Ausfuhr geeigneten Olivenöl mit Aetznatronlauge bereitet. Sie besitzt einen unangenehmen Geruch und fast weisse, etwas in's Grünliche neigende Farbe.

Die medicinische Seife wird bald aus Natronlauge und Olivenöl allein, ohne die Seife durch Kochsalz auszusalzen, bald aus Natronlauge, Olivenöl und Schweinefett und Aussalzen durch Kochsalz bereitet.

Die hannövr. Pharm. 1861 lässt eine Aetznatronlauge aus 3 Unzen Natr. carb. dep., 6 Drachmen Aetzkalk und 24 Unzen

Wasser bereiten, durch die filtrirten (15 Unzen) Lauge 3 Unzen Ol. oliv. Prov. verseifen, den gebildeten Seifenleim im Dampfbad concentriren, dann im Trockenschranke völlig austrocknen. Dieses Präparat enthält noch alles Glycerin. Die Seife wird in Papierkapseln gegossen und darin getrocknet.

Pharm. boruss. ed. VII. schreibt vor: frisches Schweinefett und Ol. olivar. Provincial. von jedem 12 Th. und Natronlauge von 1,330 spec. Gew. 14 Theile, werden bei gelinder Wärme mit einander in Berührung gelassen. Die nach einigen Tagen gebildete Seife wird in 76 Theilen warmen Wasser gelöst und mit einer Lösung von 6 Theilen Chlornatrium in 18 Theilen destillirten Wasser gemischt. Die abgeschiedene Seife wird mit destillirtem Wasser abgewaschen, stark ausgepresst, bei gelinder Wärme getrocknet und gepulvert.

Dieses Präparat soll ein weisses Pulver darstellen, frei von Metallen und möglichst frei von Aetznatron, kohlensaurem Natron und Kochsalz.

Es enthält sowohl ölsaures als talgsaures und palmitinsaures Natron.

Prüfung. Reine Baumölseife gibt mit Weingeist eine dünnflüssigbleibende Lösung; das Produkt der preuss. Pharmacopöe (VII. Ausg.) hingegen Opodeldock.

Die Auflösung der Seife darf sich mit HS durchaus nicht dunkel färben.

Anwendung. Innerlich in Pulverform, als Zusatz zu Pillenmassen. Aeusserlich zu Spiritus saponatus (wozu Sapo hispanicus, Weingeist und Rosenwasser dienen).

Sapo stibiatus (Pharm. Hannov. 1861). 1 Theil Fünffach-Schwefelantimon wird in der eben nöthigen Menge erwärmter Aetzkalilauge gelöst, dazu 6 Drachmen Sapo medicatus gefügt, bei gelindem Feuer zur Pillenmassenconsistenz gebracht, bei noch gelinderer Wärme völlig getrocknet und gepulvert.

Die Spiessglanzseife soll weisslichgrau sein; eine röthliche Färbung soll durch einige Tropfen Kalilauge hinweggenommen werden. Sie muss sich leicht und vollständig in Wasser lösen; HCl fällt daraus orangefarbenes SbS^5, indem HS, aber keine SO^2 entweicht. Ihre weingeistige Auflösung ist der Liquor Saponis stibiati.

Sapo jalapinus ist ein Gemenge aus gleichen Theilen Sapo medicatus und Jalappenharz.

Kaliölseife.

Syn.: Schmierseife. Sapo mollis. Schwarze Seife. Sapo niger. Grüne Seife. Sapo viridis.

Darstellung. Durch Verseifung von Thranarten, von Hanf-, Lein-, Raps- und Mohnöl mit Kalilauge.

Eigenschaften. Durchscheinende, bräunliche oder künstlich grün gefärbte Gallerte, von unangenehmem Geruch und widerlich scharfem Geschmack. Besteht der Hauptmasse nach aus ölsaurem Kali, welchem Glycerin beigesellt ist (H. Kopp).

Anwendung. Aeusserlich, namentlich als Schmiermittel bei der Krätze.

Bleipflaster.

Emplastrum plumbicum.

Schon die alten Aegypter sollen bleiweisshaltige Pflaster gekannt haben. Dioscorides und Plinius kennen Pflaster aus Bleioxyd und Oel; Menekrates (ein in der Mitte des 1. Jahrh. nach Chr. zu Rom lebender Arzt) wird als der Erfinder des Diachylonpflaster angesehen (H. Kopp).

Aehnlich wie die Alkalien wirkt das Bleioxyd auf fette Körper zerlegend ein, wenn es mit denselben bei Gegenwart von Wasser in höherer Temperatur behandelt wird; es entstehen unter Abscheidung von Glycerin die Bleioxydsalze der Oel- und Talgsäuren.

Bleiglättpflaster.

Emplastrum Lythargyri simplex. Emplâtre simple. Plaster of Lead.

Syn.: Einfaches Diachylon-Pflaster. Emplastrum Diachylon simplex. Emplastrum Oxydi Plumbi semivitrei. White Diachylon.

Darstellung. Die ursprüngliche Bereitungsweise besteht darin, dass man 5 Theile höchst feingebeutelte oder geschlemmte Bleiglätte in 9 Theile zum Sieden erhitztes Olivenöl trägt und unter beständigem Umrühren im Sieden erhält, bis die Bleiglätte vollkommen verschwunden ist. Damit die Auflösung vor sich gehen könne, ist ein Zusatz von Wasser nöthig, der von Zeit zu Zeit wiederholt wird, so dass das siedende Gemisch nie wasserleer ist, aber

auch nicht zu viel Wasser enthält. Wenn das Wasser vor dem neuen Zusatze vollkommen verdunstet ist, so steigert sich die Temperatur so hoch, dass bei einem neuen Wasserzusatze ein plötzliches Uebersteigen der Pflastermasse stattfinden würde. Um dieses zu vermeiden, hat man zum Rühren des Bleipflasters einen Holzspatel in Vorschlag gebracht, in welchem ein Thermometer eingelassen ist, um mittelst desselben zu beobachten, dass die Temperatur der Pflastermasse nie über 130° C. steige. Bei gehöriger Aufmerksamkeit geht die Pflasterbildung rasch von Statten. Wenn indessen die Masse ohne Wasser zu lange erhitzt wurde, wird sie grau und unbrauchbar. Um dieser Gefahr auszuweichen, kann man die Mischung von Oel und Bleiglätte in einem blanken, kupfernen Kessel auf dem Wasserbade erhitzen und einen Strom von Wasserdämpfen fortwährend in die Mischung leiten, wodurch eine Bewegung der ganzen Masse und eine solche Temperatur erzeugt wird, dass sich die Bleiglätte binnen wenigen Stunden vollkommen löst. Ein solcher Apparat lässt sich leicht auf verschiedene Weise mittelst einer Destillirblase construiren, nur hat man darauf zu sehen, dass das in die Pflastermasse tretende Wasserdampfrohr nicht zu weit sei, da sonst die Pflastermasse umhergeschleudert werden würde.

Nachdem die Pflasterbildung vollendet ist, wäscht man das Pflaster einigemal mit heissem Wasser aus und rollt es zum Gebrauche auf einem sehr reinen Brette von Tannenholz aus.

Erklärung. Bei der Behandlung des Oels mit Bleioxyd bildet sich öl- und palmitinsaures Bleioxyd, die eigentliche Pflastermasse, und Glyceryloxyd wird abgeschieden; letzteres verbindet sich sogleich mit Wasser zu Glyceryloxydhydrat (Glycerin), welches in dem vorhandenen Wasser aufgelöst bleibt. Nach der vollendeten Pflasterbildung wird dasselbe ausgewaschen.

Eigenschaften. Ein gutes Bleiglättpflaster ist weiss, zähe, knetbar und doch nicht abschmutzend. Es besteht aus basisch-palmitinsaurem und basisch-ölsaurem Bleioxyd. In manchen Pharmacopöen wird statt Olivenöl, halb Olivenöl und halb Schweineschmalz, in anderen Pharmacopöen Schweinefett allein zur Bereitung des Bleiglättpflasters vorgeschrieben. Ein solches Pflaster hat ebenfalls eine sehr gute Consistenz, enthält aber auch einen Antheil basisch-talgsauren Bleioxyds. Das Bleiglättpflaster ist un-

löslich in Wasser, aber löslich in ätherischen und fetten Oelen; es schmilzt schon bei der Siedhitze des Wassers zu einer weissen linimentartigen Flüssigkeit.

Anwendung. Das einfache Bleiglättpflaster wird für sich äusserlich angewandt und ist die Grundlage einer grossen Menge anderer Pflaster, wie des Emplastrum Hydrargyri, Empl. Lithargyri comp., Empl. saponatum, Empl. de Galbano crocatum u. s. w.

Bleiweisspflaster.

Emplastrum Cerussae. Emplâtre de Blanc de Cerusse.

Syn.: Weissgekochtes Pflaster. Emplastrum album coctum. Froschlaichpflaster. Emplastrum de Spermate Ranarum.

Darstellung. Auf dieselbe Weise wie oben angegeben, werden in 9 Theilen Olivenöl 2 Theile Bleiglätte unter Wasserzusatz gelöst, nach vollendeter Auflösung 14 Theile höchst feingepulvertes bestes Bleiweiss hinzugemischt und unter öfterem Zusatz heissen Wassers so lange gekocht, bis eine Probe Pflaster in kaltes Wasser geworfen, die gehörige Consistenz erlangt hat.

Erklärung. Es geht hier derselbe Process, wie bei der Bereitung des einfachen Bleiglättpflasters vor sich, nur löst sich das basisch-kohlensaure Bleioxyd viel schwieriger im Oele auf, als das Bleioxyd, dabei unter Schäumen in Folge der Kohlensäureentwickelung.

Eigenschaften. Gutes Bleiweisspflaster ist blendend weiss, hart und brüchig, in der Wärme der Hand erweichend und zähe. In den übrigen Eigenschaften stimmt es mit dem Bleiglättpflaster überein und enthält ausser dem öl- und palmitinsauren Bleioxyde auch eine gewisse Quantität von kohlensaurem Bleioxyd beigemischt.

Anwendung. Zum äusserlichen Gebrauche.

Ausser diesen sind auch noch einige andere Pflaster officinell, welche ebenfalls aus Olivenöl und Bleioxyd, gewöhnlich Mennige, aber ohne Zusatz von Wasser bereitet werden. In diesem Falle geht zwar auch die Auflösung des Bleioxydes vor sich, die Pflastermasse hat aber eine braune Farbe, hervorgerufen durch Oxydationsprodukte des Glycerins, erhält gewöhnlich etwas Campher oder andere Bestandtheile beigemischt und wird in Papierkapseln ausgegossen.

In den verschiedenen Pharmacopöen kommen ähnliche Mischungen unter dem Namen Emplastrum fuscum, matris, noricum u. s. w. vor, denen gewöhnlich nach der Auflösung der Mennige eine bestimmte Menge Wachs zugemischt wird, um die nothwendige Consistenz der Präparate zu erzielen.

XIII. Wachsalkohol und ihre Abkömmlinge.

In den Wachsarten des Thier- und Pflanzenreichs hat man bis jetzt sicher nur 2 wachsartige Alkohole gefunden:
den Cerylalkohol = $C^{54}H^{56}O^{2}$ und
den Melissylalkohol = $C^{60}H^{62}O^{2}$.

Cerylalkohol oder Cerotylalkohol.

Syn.: Ceryloxydhydrat, Cerotyloxydhydrat.

Formel = $C^{54}H^{56}O^{2}$ = $C^{54}H^{55}O,HO$. Aeq. = 396.

Vorkommen. Im chinesischen Wachs; entdeckt von Brodie. Das chinesische Wachs stammt von Coccus Pe-la, welches Insekt auf dem Wachsbaume Fraxinus chinensis Roxburgh lebt (Theod. Martius).

Abscheidung. Man schmilzt dieses Wachs mit Kalihydrat zusammen und zieht die erkaltete Masse mit Aether aus, welcher Cerylalkohol löst und cerotinsaures Kali zurücklässt. Bei'm Verdunsten des Aethers krystallisirt der Cerylalkohol.

Eigenschaften. Wachsartige Substanz, bei 79° C. schmelzend. Liefert mit concentrirter Schwefelsäure Cerylätherschwefelsäure.
Destillirt in hoher Temperatur theilweise unzersetzt.
Mit Natronhydrat-Kalk erhitzt liefert er Cerotinsäure.



$$C^{54}H^{56}O^{2} + NaO,HO = NaO,C^{54}H^{53}O^{3} + 4H.$$

Cerotinsäure = $C^{54}H^{54}O^{4}$ = $HO,C^{54}H^{53}O^{3}$. Aeq. = 410. Ihre Bildung aus Cerylalkohol wurde eben angegeben. Sie findet sich schon fertig gebildet im gemeinen Bienenwachs und lässt sich durch Auskochen mit Weingeist daraus gewinnen. Bei'm Erkalten des Auszug scheidet sie sich in krystallinischen Körnern ab, die bei 78° bis 79° C. schmelzen und krystallinisch erstarren. Reine Cerotinsäure kann unzersetzt destillirt werden. Das Bienenwachs enthält gegen 22 Procent Cerotinsäure (die in älteren Analysen als Cerin aufgeführt wird).

Cerotinsaures Silberoxyd = $AgO,C^{54}H^{53}O^{3}$, enthält 21 Proc. metall. Silber (Brodie).

Cerotinsaurer Aethyläther = $C^{4}H^{5}O,C^{54}H^{53}O^{3}$, durch Auflösen der Cerotinsäure in Alkohol und Einleiten von wasserfreiem salzsauren Gas darstellbar. Dieser Cerotinäther hat das Ansehen des Wachses und schmilzt bei 59° bis 60° C.

Cerotinsaurer Ceryläther = $C^{54}H^{55}O,C^{54}H^{53}O^{3}$, ist der Hauptbestandtheil des chinesischen Wachses, welches auf dem Bruch breite glänzende Blätter zeigt.

Ceroten = $C^{54}H^{54}$. Aeq. = 378. Findet sich unter den Destillationsprodukten des chinesischen Wachses. Krystallinisch, bei 57° bis 58° C. schmelzend. Wird durch wiederholte Destillation in ölige Kohlenwasserstoffe zerlegt (Brodie).

Melissylalkohol oder Myricylalkohol.

Syn.: Melissyloxydhydrat, Myricyloxydhydrat.

Formel = $C^{60}H^{62}O^2$ = $C^{60}H^{59}O,HO$. Aeq. = 438.

Entdeckt 1848 von Brodie.

Vorkommen. Im Bienenwachs, in Verbindung mit Palmitinsäure, als $C^{60}H^{61}O,C^{32}H^{31}O^3$, als palmitinsaurer Melissyläther = Myricin, welches bei 87°,5 C. schmilzt.

Abscheidung. Die bei'm Auskochen des Bienenwachses mit Alkohol ungelöst bleibende Masse (das frühere Myricin) wird mit einer Lösung von Kalihydrat in Weingeist gekocht. Hierbei entsteht neben palmitinsaures Kali Melissylalkohol, dessen Löslichkeit in Aether und rectificirtem Steinkohlentheeröl zu seiner Isolirung benutzt wird.

Eigenschaften. Krystallinische, bei 85° C. schmelzende Masse, krystallinisch erstarrend; löslich in Aether. Mit Natronhydrat-Kalk erhitzt, liefert der Melissylalkohol unter Wasserstoffgasentwickelung melissinsaures Natron.



$$C^{60}H^{62}O^2 + NaO,HO = NaO,C^{60}H^{59}O^3 + 4H.$$

Melissinsäure = $C^{60}H^{60}O^4$ = $HO,C^{60}H^{59}O^3$. Aeq. = 452. Wachsartig, aus Alkohol krystallisirbar. Schmilzt bei 88° bis 89° C.

Melen = $C^{60}H^{60}$. Aeq. = 420. Findet sich unter den Produkten der trocknen Destillation des Bienenwachses. Weisse geruchlose Schüppchen, leicht löslich in Aether und siedendem absoluten Alkohol, unlöslich in kaltem Alkohol. Löslich in fetten und ätherischen Oelen. Schmilzt bei 62° C. und siedet bei 370° bis 380° C.

Bienenwachs.

Wachs. Cera. Cire. Wax.

Versuche von Gundelach zeigten, dass das Wachs in den Organen der Bienen erzeugt und im Körper dieser Insecten durch eine Umwandlung des Zuckers gebildet werde.

Das Wachs wird nur von den Arbeitsbienen auf den Wachshäutchen der Bauchschuppen in Form kleiner Scheibchen ausgesondert, von der Zunge aufgenommen und von den Kiefern zu den Waben oder Wachstafeln, die zur Aufnahme der Brut und Nahrung dienen, geformt. Eine Wabe von 1 Fuss im Quadrat kann über 10 Pfund wiegen, wobei das Wachs nur 8 bis 10 Loth beträgt; in der Regel geben die Waben 10 mal mehr Honig als Wachs und der ganze Stock liefert 2 bis 3 Pfund Wachs (O. Berg).

Die vom Honig befreiten Waben werden in kochendem Wasser geschmolzen und das flüssige Wachs wird in flache Schüsseln ge-

gossen, worin es zu den bekannten Scheiben erstarrt. Das in den Waben ursprünglich weisse Wachs nimmt hierbei gelbe Farbe und eigenthümlichen Geruch an. Das gelbe Wachs ist hart, in der Wärme knetbar, von körnig splittrigem Bruch, schwimmt auf kaltem Wasser und sinkt in heissem zu Boden. Es schmilzt bei 61°,8 C. (Person). Durch gleichzeitige Einwirkung von Luft, Wasser und Sonnenlicht verliert das in dünne Bänder gebrachte Wachs seine Farbe und seinen Geruch. Das so erhaltene weisse Wachs ist fester und brüchiger als das gelbe, hat ein spec. Gew. = 0,976 bei 10° C. und schmilzt erst bei 64° C. (Kopp).

Prüfung des Wachses. Das gelbe Wachs wird häufig mit Harz, Talg, Stearinsäure, Stärkemehl, Thon, Gyps u. s. w. verfälscht. Die erdigen Beimengungen bleiben bei'm Verbrennen des Wachses in der Platinschale zurück. Auf Stearinsäure prüft man nach Fehling, indem man das Wachs 4 bis 5 Minuten lang mit dem 20fachen Gewicht absoluten Alkohols kocht, die Lösung erkalten lässt, filtrirt und das klare Filtrat mit Wasser vermischt. Ist das Wachs rein, so wird in dem erkalteten Alkohol so wenig Lösliches zurückgeblieben sein, dass durch Wasserzusatz kaum eine Trübung ensteht. Ist aber Stearinsäure oder Fichtenharz beigemengt, so bringt Wasser in dem kalten weingeistigen Filtrate eine flockige Fällung von Stearinsäure oder Harz hervor, selbst noch bei Gegenwart von 1 Proc. Stearinsäure.

Auf Talg- (Stearin-) gehalt prüft man nach Marx, indem man 2 Gramme Wachs mit 100 C. C. Natronlauge, welche gegen 0,4 Gramme Natronhydrat enthalten, 2 bis 3 Minuten lang kocht dann mit verdünnter Salzsäure ansäuert und erwärmt. Das abgeschiedene Wachs wird nach dem Erkalten abgenommen und mit Alkohol gekocht. Nach dem Wiedererkalten wird filtrirt und das Filtrat mit Wasser gemischt; entsteht ein Niederschlag, so ist Stearinsäure (gebildet aus Stearin) zugegen.

Trockene Destillation des Bienenwachses. Als Produkte derselben sind beobachtet: Palmitinsäure, feste Kohlenwasserstoffe, darunter Paraffin und Melen = $C^{60}H^{60}$, flüssige Kohlenwasserstoffe von der procentischen Zusammensetzung des Aethylengases, sauerstoffarme flüchtige Oele, deren empirische Formel $C^{54}H^{53}O$, endlich Essigsäure und Propionsäure. Das butterartige Destillat war früher als Butyrum Cerae officinell.

Bei der trockenen Destillation des Wachses mit Aetzkalk erhält man das früher ebenfalls officinelle Oleum cerae, wohl ein Gemenge von Acetonen.

Oxydationsprodukte des Wachses. Bei'm Kochen des Wachses mit Salpetersäure entsteht eine Reihe von Säuren, die sich bei gleicher Behandlung der gewöhnlichen Fette ebenfalls bilden, nämlich Anchoïnsäure, Korksäure, Pimelin-, Adipin-, Lipin- und Bernsteinsäure.

Anwendung des Wachses. Zu Salben und Pflastern.

Das Vorwachs oder Stopfwachs (Propolis) ist eine harzige Masse, deren sich die Bienen zum Verkleben und Einhüllen bedienen. Sie sammeln es von den harzigen Blattknospen der Pappeln, Birken, Rosskastanien u. s. w. Weingeist löst daraus ein sehr klebendes Harz, eisenbläuende Gerbsäure und etwas ätherisches Oel; auch Pollenkörner findet man darin. (Fr. Hankel und H. Ludwig).

Japanisches Wachs. Aus den Früchten von Rhus succedanea gewonnen. Schmilzt schon bei 42° C. und erstarrt bei 40° C. Es besteht aus palmitinsaurem Glycerin. Wird durch Alkalien leicht verseift. Salpetersäure erzeugt daraus Bernsteinsäure.

Leichenwachs. Von Thouret 1791 zuerst beobachtet. Die weichen Theile der Leichen verwandeln sich bei der Vermoderung in eine walrathartige oder eine weisse markartige Masse. Nach Wetherill besteht dasselbe aus Stearinsäure und Palmitinsäure und stammt aus der Zersetzung der neutralen Fette des Körpers, wobei das Glycerin zerstört und aus der Oelsäure Palmitinsäure gebildet wird. Die talgigen Substanzen, welche bei Destillation von Leichentheilen mit Salzsäure im Destillate erhalten werden, enthalten nach A. Kromayer und H. Ludwig ebenfalls Palmitinsäure und Stearinsäure. (Vergl. Arch. Pharm. 1859; Bd. 97, S. 275).

Vierte Gruppe.

Aetherische Oele und Camphore.

Diese durch das gemeinschaftliche Band der Flüchtigkeit und des Duftens vereinigten organischen Verbindungen, von denen die bei gewöhnlicher Temperatur tropfbar-flüssigen ätherische Oele oder Eläoptene, die bei derselben festen Camphore oder Stearoptene genannt werden, reihen sich naturgemäss den Alkoholen und ihren Abkömmlingen an und werden einst, nach sorgfältiger Erforschung ihrer Eigenschaften wohl mit ihnen zu einer natürlichen Gruppe verschmolzen werden. So hat man unter anderen den mit dem ätherischen Bittermandelöl in engster Beziehung stehenden Benz-

alkohol $C^{14}H^{8}O^{2}$ als *ächten Alkohol* erkannt, dessen Aldehyd eben das *Bittermandelöl* $C^{14}H^{6}O^{2}$ darstellt und als dessen Abkömmling die *Benzoësäure* $C^{14}H^{6}O^{4}$ zu betrachten ist. Die drei genannten Körper stehen in der selben chemischen Beziehung zu einander, wie Alkohol, gemeiner Aldehyd und Essigsäure. Als *ächter Aldehyd* hat sich das *ätherische Zimmtöl* $C^{18}H^{8}O^{2}$ herausgestellt; es liefert durch Oxydation die *Zimmtsäure* $C^{18}H^{8}O^{4}$ und durch Destillation mit weingeistigem Kali Zimmtsäure und *Zimmtalkohol* (Styron) $= C^{18}H^{10}O^{2}$.

Als *freier Aether*, d. h. als Analogon des gewöhnlichen Aethyloxyds ($C^{4}H^{5}O,C^{4}H^{5}O$) ist schon S. 224 das *ätherische Knoblauchöl* besprochen worden; letzteres muss nämlich als *Allyloxyd* ($C^{6}H^{5}O,C^{6}H^{5}O$) angesehen werden, gemengt mit *Allylsulfid* ($C^{6}H^{5}S,C^{6}H^{5}S$).

Dem *Schwefelcyanäthyl* $C^{4}H^{5},C^{2}NS^{2}$ entspricht ein *Schwefelcyanallyl* $C^{6}H^{5},C^{2}NS^{2}$, d. i. *ätherisches Senföl*. Als einen *gepaarten Aether* hat man das aus Anisöl abstammende *Anisol* erkannt: es ist *Phenylmethylid* oder *Methylphenyläther* $= C^{2}H^{3}O,C^{12}H^{5}O = C^{14}H^{8}O^{2}$. Der *Aetherschwefelsäure* entspricht eine *Methylsalicylsäure* $HO,C^{2}H^{3}O,C^{14}H^{4}O^{4}$, die einen Bestandtheil des ätherischen Oeles der Gaultheria procumbens ausmacht.

Den *Kohlenwasserstoffen*: Aethylwasserstoff $C^{4}H^{6}$, Propylwasserstoff $C^{6}H^{8}$, Butylwasserstoff $C^{8}H^{10}$, Amylwasserstoff $C^{10}H^{12}$ etc. entsprechen unter anderen die Hydrocarbüre des amerikanischen Steinöls, welches eben dieser Analogie wegen schon bei den Alkoholen auf S. 258 abgehandelt wurde.

Das *Terpenthinöl* und die zahlreichen Glieder der *Camphen-* und *Terebengruppe* $C^{20}H^{16}$ nähern sich durch ihre Fähigkeit, mit *Salzsäure* und mit *Wasser* unter Vermittelung von Säuren Verbindungen einzugehen, den Kohlenwasserstoffen $n(C^{2}H^{2})$ und $C^{2n}H^{2n-2}$.

Die übrigen aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden ätherischen Oele erscheinen bald als *isolirte Alkoholradicale*, bald als die *Wasserstoffverbindungen* (Hydrüre) derselben, z. B. *Benzol* $C^{12}H^{6}$, *Toluol* $C^{14}H^{8}$, Xylol $C^{16}H^{10}$, Cumol $C^{18}H^{12}$ und Cymol $C^{20}H^{14}$, welche durch die Bildung der Basen *Benzidam* (Anilin) $C^{12}H^{5},H^{2}N$, *Toluidin* $C^{14}H^{7},H^{2}N$, *Xylidin* $C^{16}H^{9},H^{2}N$, *Cumidin* $C^{18}H^{11},H^{2}N$ und *Cymidin* $C^{20}H^{13},H^{2}N$ zeigen, dass in ihnen die Radicale $C^{12}H^{5}$ (Phenyl), $C^{14}H^{7}$, $C^{16}H^{9}$, $C^{18}H^{11}$ und $C^{20}H^{13}$ mit 1 Aeq. Wasserstoff verbunden sind.

Eine *eigenthümliche* Gruppe von Verbindungen bildet das *Phenol* (welches bald Phenylsäure, bald Phenylalkohol genannt wird) $= C^{12}H^{6}O^{2} = C^{12}H^{5}O,HO$ und seine Homologen: der *Kresylalkohol* $C^{14}H^{8}O^{2}$, der *Phlorylalkohol* $C^{16}H^{10}O^{2}$ und *Thymylalkohol* $C^{20}H^{14}O^{2}$. Zwar vermögen sie ihr Hydratwasser gegen Säuren auszuwechseln und Salze zu bilden, z. B. *essigsauren Phenyläther* $= C^{12}H^{5}O,C^{4}H^{3}O^{3}$; allein es fehlt ihnen die characteristische Eigenschaft der ächten Alkohole, *Aldehyde und die durch Oxydation der letzteren hervorgehenden Säuren zu bilden*. Vielmehr sind *Phenylalkohol* und seine Homologen mehr *saurer* Natur, indem sie sich direct mit Alkalien zu ächten Salzen zu verbinden vermögen. Es mangelt ihnen aber die Fähigkeit der ausgeprägten Säuren, Lacmus zu röthen und ihr Geschmack ist nicht sauer, sondern brennend.

Die ätherischen Oele, wie man sie durch Destillation der Pflanzen und Pflanzentheile mit Wasser oder durch Auspressen erhält, sind *gemischte* Flüssigkeiten und lassen sich gewöhnlich in *sauerstofffreie Kohlenwasserstoffe* und *sauerstoffhaltige Oele* trennen (so das ätherische Baldrianöl in das *sauerstofffreie Oel* $C^{20}H^{16}$, in das sauerstoffhaltige neutrale *Valerol* $C^{12}H^{10}O^{2}$ und in die ätherisch ölige *Valeriansäure* ($C^{10}H^{10}O^{4}$). Manche äthe-

rische Oele sind schwefelhaltig (z. B. das der Asa foetida), manche enthalten Stickstoff und keinen Sauerstoff (so das zu den Alkaloiden gehörige ätherisch-ölige Coniin), oder sie enthalten Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff (z. B. das basische, campherartige Conhydrin).

Vorkommen. Die ätherischen Oele finden sich im Pflanzenreiche weit häufiger, als im Thierreiche. Unter den natürlichen Pflanzenfamilien sind besonders reich an ätherischem Oel: die Liliaceen, Coniferen, Laurineen, Labiaten, Synanthereen (Abtheilung Corymbiferen), Valerianeen, Umbelliferen, Cruciferen (schwefelhaltige ätherische Oele), Myrtaceen, Cassieen, Rosaceen, Burseraceen, Papilionaceen, Piperaceen, Myristiceen, Scitamineen, Aurantiaceen u. s. w. Im Allgemeinen Lichtpflanzen und Pflanzen des trocknen Bodens. Arm an ätherischem Oel sind die Pilze, Algen, Flechten, Lebermoose, Laubmoose, Farrenkräuter, Schachtelhalme, Gräser, Cyperaceen, Simsen und Binsen, Polygoneen, Scrophularineen, Boragineen, Synanthereen (Abtheilung Cichoraceen), Ranunculaceen, Malvaceen, Papaveraceen, Crassulaceen, Saxifrageen. In diesen Pflanzen herrschen Proteïnsubstanzen, Stärkemehl, Schleim oder Säuren; viele derselben sind Schattenpflanzen, Wasserpflanzen oder Farbstoffe, Bitterstoffe, Alkaloide.

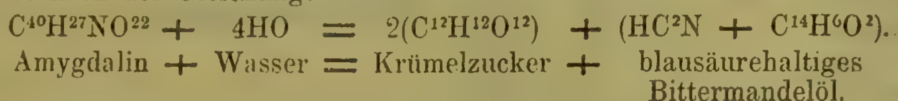
Hinsichtlich der Vertheilung des ätherischen Oels auf verschiedene Pflanzenorgane ist hervorzuheben, dass Samen und Samentheile, Wurzeln, Zwiebeln, Stengel, Holz und Rinde, Blätter und Blüthen ätherisches Oel enthalten können, dass aber die Blüthen, ungeachtet ihres Duftes doch im Allgemeinen zu den an ätherischem Oel armen Pflanzenorganen gehören (vergl. Zeller, die Ausbeute und Darstellung der ätherischen Oele aus officinellen Pflanzen. Stuttgart 1855).

Die Näglein (unentwickelte Blüthenknospen von Caryophyllus aromaticus) liefern aus 16 Unzen 4 bis 5 Unzen ätherisches Oel; die Cubeben 2½ Unzen, die Sadebaumbeeren 1½ Unzen und 48 Gran, der Arillus der Muskatennüsse 1½ Unzen und 20 Gran, der Kümmelsamen 1 Unze und 3½ Drachmen, die frischen Samen der Weisstanne 1 Unze und 3 Drachmen, die Muskatennüsse 1 Unze und 36 Gran, Sem. Anethi höchstens 1 Unze, Fenchelsamen nur 6½ Drachmen, Sem. Cumini 5 Drachmen, Flor. Lavendul. sicc. höchstens 6 Drachmen, Sem. Petroselini höchstens 4 Drachmen; Sem. Anisi sicc. im Mittel 2½ Drachmen; Cort. Fruct. Citri rec. gegen 2 Drachmen; Rad. Valerian. offic. sicc. ½ bis 2 Drachmen; Cort. Cinnam. ceylon. im Mittel 2 Drachmen; Herb. Menth. piperit sicc. im Mittel 1 Drachme 20 Gran; Herb. Rorismar. sicc. im Mittel 1 Drachme 12 Gran; Herb. Thymi vulg. sicc. im Mittel ½ Drachme; Bacc. Juniperi rec. 1 Drachme 30 Gran, sicc. anni primi 1 Drachme, Rad. Calami sicc. 1 Drachme 10 Gran; Sem. Sinap. nigr. 1 Drachme 24 Gran; Amygdalae amar. 1 Drachme im Mittel; Rad. Zingiberis 1 Drachme 17 Gran; Fol. Lauro-Cerasi 40 Gran; Flor. Chamomill. vulgaris sicc. höchstens 30 Gran; Herb. Menthae piperit. rec. 30 Gran; Rad. Cochleariae Armoraciae rec. höchstens 30 Gran, im Mittel 15 Gran; Flores Tiliae höchstens 8 Gran, im Mittel nur 3 Gran; Flores Chamomill. vulgar. rec. im Mittel 5 Gran; Flor. Rosarum centifol. rec. im Mittel 3 Gran; Flor. Arnicae mont. sicc. im Mittel 1 Gran ätherisches Oel aus 16 Unzen (Zeller).

Die Geruchsstoffe des Thierkörpers sind häufig saurer Natur; unter ihnen begegnet man der Buttersäure, Valeriansäure, Carbolsäure, Taurylsäure, Damalursäure, Damolsäure, doch finden sich auch neutrale alkoholartige und campherartige Substanzen, so Cantharidin, Ambreïn u. a.

Die ätherischen Oele und Camphore der trockenen Destillation der Steinkohlen, Braunkohlen, des Torfs und des Holzes sind sehr zusammengesetzter Natur und Gemische von flüssigen und festen Hydrocarbüren, kreosotartigen Stoffen (Phenylkörpern), gepaarten Aethern, flüchtigen Basen u. s. w.

Bildung. Im Pflanzenreiche erzeugen sich ätherische Oele häufig aus gepaarten Zuckerverbindungen durch Einwirkung von Gährungserregern oder Säuren. So entsteht durch Einwirkung von Emulsin auf das bittere geruchlose Amygdalin in der bitteren Mandel Zucker und blausäurehaltiges Bittermandelöl nach der Gleichung:



$$C^{40}H^{27}NO^{22} + 4HO = 2(C^{12}H^{12}O^{12}) + (HC^{2}N + C^{14}H^{6}O^{2}).$$

Amygdalin + Wasser = Krümelzucker + blausäurehaltiges Bittermandelöl.

Aus dem bitteren, geruchlosen, krystallisirbaren myronsauren Kali des schwarzen Senfsamens entsteht durch Einwirkung des eiweissartigen Fermentes im Senfsamen, des Myrosins, ätherisches Senföl, Zucker und KO,SO^{3}.

Aus dem bitteren, geruchlosen, nicht flüchtigen Menyanthin entsteht bei Einwirkung verdünnter Säuren Zucker und das bittermandelölartig riechende ätherisch-ölige Menyanthol.

Die trockne Destillation organischer Körper ist eines der kräftigsten Mittel zur Erzeugung ätherischer Oele; ferner die Behandlung der Alkohole und Acetone mit concentrirter Schwefelsäure oder mit Phosphorsäureanhydrid (siehe bei den Acetonen, S. 184).

Allgemeine Eigenschaften der ätherischen Oele. Es leuchtet ein, dass die Eigenschaften solcher gemischter Flüssigkeiten, wie die ätherischen Oele, sehr verschieden sein müssen. Das specifische Gewicht der officinellen ätherischen Oele ist von Zeller zum Gegenstand gründlicher Prüfung gemacht worden (siehe dessen Studien über ätherische Oele, Stuttgart 1855). Man muss unterscheiden ätherische Oele, specifisch schwerer, und solche, specifisch leichter als Wasser. Die sauerstofffreien ätherischen Oele gehören zu den specifisch leichteren, z. B. Ol. terebinthinae gallicum, frisch mit Wasser rectificirt = 0,8607 bei 22°,5 C.; die sauerstoffhaltigen, sowie die stickstoff- und schwefelhaltigen ätherischen Oele gehören zu den specifisch schweren, z. B. Ol. Cinnamom chinens. = 1,060 bei 20° C., Ol. Amygdal. amarar. = 1,075 bei 20° C., Ol. Sinap. nigr., des rohen = 1,038 bei 12°,5 C., des chemisch reinen = 1,015 bei 15° C.

Das Drehungsvermögen der ätherischen Oele für das polarisirte Licht ist sehr verschieden. Buignet berechnet das Moleculardrehungsvermögen $[\alpha]$ aus der mit Hülfe des Polarisationsapparates von Biot beobachteten Ablenkung a nach der Formel $[\alpha] = \frac{a}{l\,d}$, worin l die Länge der Flüssigkeitssäule und d das spec. Gew. des ätherischen Oeles bezeichnet. Ist das Oel farblos und hat man den Ablenkungswinkel für die empfindliche Farbe bestimmt, so ist das Drehungsvermögen für den gelben Strahl anwendbar und Buignet bezeichnet es dann mit $[\alpha]j$ (jaune, gelb). Ist das zu untersuchende Oel leicht gefärbt oder zerstreut es die Lichtstrahlen in ganz anderer Weise, als es die meisten optisch activen Substanzen thun, so bestimmt Buignet den Ablenkungswinkel für den rothen Strahl und bezeichnet das Drehungsvermögen alsdann mit $[\alpha]r$. Die folgende Tabelle enthält die von Buignet für die empfindliche Farbe und 12° C. bestimmten Drehungsvermögen $[\alpha]j$.

	$[\alpha]j$		$[\alpha]j$
Apfelsinenöl	+ 105,20	Terpenthinöl	— 43,50
Essence de cédrat	+ 88,88	Englisches Pfeffermünzöl	— 34,29
Kümmelöl	+ 87,33	Lavendelöl	— 21,20
Citronenöl	+ 87,05	Copaivabalsamöl	— 17,33
Kamillenöl	+ 48,80	Wachholderbeeröl	— 14,79
Muskatöl	+ 34,28	Französisches Pfeffermünzöl	— 14,30
Poleiöl	+ 25,07	Thymianöl	— 11,23

	$[\alpha]j$		$[\alpha]j$
Essence de petits grains	+ 20,47	Salbeiöl	— 8,93
Bergamottöl	+ 18,45	Bittermandelöl	0
Rosmarinöl	+ 14,67	Nelkenöl	0
Neroliöl	+ 10,25	Chinesisches Zimmtöl	0
Fenchelöl	+ 8,13		
Reines Spiköl	+ 3,30		
Sassafrasöl	+ 2,45		

Die optische Prüfung kann in vielen Fällen ein werthvolles Mittel zur Entdeckung der sehr häufigen Verfälschungen ätherischer Oele abgeben, wozu oft die chemischen Mittel nicht ausreichen. Das Neroliöl des Handes z. B. ist häufig mit Essence de petits grains verfälscht. Nehmen wir an, die Mischung bestünde aus gleichen Theilen beider Oele, so wäre das Drehungsvermögen $= \frac{10,25 + 20,47}{2} = + 15,36$. Reines Neroliöl hat aber + 10,25 und im höchsten Falle + 12 Drehungsvermögen. Ebenso ist das theure Kamillenöl häufig verfälscht mit Terpenthinöl, dessen Drehungsvermögen freilich sehr veränderlich ist. Aber für den ungünstigen Fall, in welchem dasselbe = 0 wäre, würde man für ein Gemisch gleicher Theile beider Oele eine Drehung von + 24,4 und für eine Zumischung von $^1/_{10}$ Terpenthinöl nur eine Drehung von + 43,92, anstatt + 48,80 finden. Diese Differenz von 5 Grad ist noch leicht zu finden und überschreitet die Grenze der Schwankungen, welche man bei reinem Kamillenöl beobachtet.

Bei flüchtigen Mineralölen, wie Steinöl, Naphta und Steinkohlentheerölen beobachtete Buignet keine Drehung der Polarisationsebene.

Die Brechungsexponenten der wichtigsten ätherischen Oele bestimmten Buignet und Gladstone. (H. Will's Jahresbericht für 1863, S. 545.)

Die Siedepunkte der ätherischen Oele liegen oft weit über dem des siedenden Wassers. So siedet Terpenthinöl bei 160° C., Citronenöl bei 170° C., der gemeine Campher bei 204° C., der Phenylalkohol bei 188° C., das Naphtalin bei 218° C., die Nelkensäure $C^{20}H^{12}O^4$ bei 252° C. Ungeachtet dieses hohen Siedepunktes verdunsten sie schon bei gewöhnlicher Temperatur, weshalb sie wohlverschlossen aufbewahrt werden müssen.

Sie lösen sich nur sehr wenig im Wasser, ertheilen demselben aber ihren Geruch (destillirte aromatische Wässer). Sie lösen sich in verschiedenem Grade in Weingeist, die sauerstoffhaltigen leichter, als die sauerstofffreien. Auch in Aether, in fetten Oelen und untereinander lösen sie sich. Sie lösen Schwefel, Jod, Phosphor, Harze und Fette. Mit den Wasserdämpfen lassen sie sich unverändert verflüchtigen. Versucht man aber ihre Rectification ohne Wasserzusatz, so erleiden sie Veränderungen, die oft nicht durch die Elementar-Analyse, wohl aber an einer Aenderung des Geruchs, des Lichtbrechungsvermögens, des Drehungsvermögens, des spec. Gewichts, des Lösungs- und Verbindungsvermögens zu erkennen sind.

In erhöhtem Grade erleiden sie solche Umwandlungen bei Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure, Chlorzink, concentrirter Schwefelsäure, Oxalsäure u. s. w. Die sauerstoffhaltigen Oele werden dabei gewöhnlich in sauerstofffreie Oele umgewandelt.

Der Sauerstoff der atmosphärischen Luft wird von den ätherischen Oelen mit Begierde aufgenommen, wobei diese nach und nach balsamartig-dickflüssig, terpenthinartig werden und zuletzt ganz verharzen oder sich in Säuren umwandeln (so Bittermandelöl in Benzoësäure). Dabei findet gewöhnlich ein Austreten von Wasserstoff in Form von Wasser statt; aber auch eine Abscheidung von Kohlenstoff in Form von Kohlenoxyd und Ameisensäure

wird zuweilen beobachtet (z. B. bei'm Terpenthinöl). Dabei ozonisiren sich viele ätherische Oele, z. B. Terpenthinöl und Bittermandelöl, d. h. sie erlangen das Vermögen, den absorbirten Sauerstoff auf andere Körper zu übertragen (Schönbein, Berthelot).

Concentrirte Salpetersäure wirkt kräftigst oxydirend auf ätherische Oele ein und bildet aus ihnen Harze, Säuren und Nitroverbindungen der mannichfachsten Art.

Chlor, Brom und Jod wirken namentlich auf die sauerstofffreien ätherischen Oele sehr energisch ein, unter Erzeugung von Substitutionsproducten. Mit Chlorkalk destillirt geben viele ätherische Oele Chloroform.

Prüfung. Die officinellen ätherischen Oele müssen den specifischen Geruch, die eigenthümliche Farbe, die gehörige Dünnflüssigkeit, das innerhalb gewisser, enger Grenzen schwankende spec. Gewicht und den bekannten Siedepunkt besitzen. Häufig sind die käuflichen ätherischen Oele mit anderen billigeren Oelen, namentlich mit Terpenthinöl verfälscht. Hier entscheidet ebenfalls der Geruch, das spec. Gew. und, wie oben angegeben, das spec. Drehungsvermögen für polarisirtes Licht. Da das Terpenthinöl in wasserhaltigem Weingeist schwieriger löslich ist, als viele andere, namentlich sauerstoffhaltige Oele, so schüttelt man das verdächtige Oel mit gleichen Theilen 80procentigen Weingeist; bei Gehalt an Terpenthinöl (Anisöl und Fenchelöl) erfolgt keine vollständige Lösung. Das Terpenthinöl gibt mit Jod lebhafte Erhitzung und Verpuffung, viele andere Oele nicht; sind diese mit Terpenthinöl, selbst mit wenig desselben gemischt, so verpuffen sie ebenfalls bei Berührung mit Jod (Tuchen). Behandlung mit Nitroprussidkupfer: sauerstofffreie Oele verhindern die Farbenverdunkelung sauerstoffhaltiger Oele durch das Reagens (Heppe).

Die Verfälschung mit Weingeist erkennt man bei der Destillation des Oeles mit Wasser; der vorhandene Weingeist geht gleich im Anfange derselben über und dieses erste Destillat, durch Rectification concentrirt, liefert Weingeist, erkennbar durch Geruch, Geschmack, spec. Gew., Siedepunkt, Flamme und Bildung von Aldehyd und Essigsäure bei'm Zusammenstellen mit Platinschwarz; mit essigsaurem Kali und concentrirter Schwefelsäure erwärmt, entsteht aus ihm Essigäther.

Andere Proben, wie Schütteln mit Wasser, mit Chlorcalcium oder mit Olivenöl, Einwerfen von Kalium oder Natrium siehe L. Gmelin's Handbuch der Chemie, Bd. IV. S. 142.

Vorhandenes fettes Oel bleibt bei einer Destillation mit Wasser zurück ebenso bei'm Auflösen in der 3fachen Menge von 80proc. Weingeist (Ricinusöl ausgenommen), es gibt bleibende Fettflecken und lässt sich verseifen.

Bei Prüfung ätherischen Oeles auf etwa vorhandene Säuren muss das Oel vorher in reinem Weingeist gelöst und nun erst mit dem blauen Lacmuspapier in Berührung gebracht werden.

Gewinnung ätherischer Oele:

a) Durch Destillation der Pflanzen und Pflanzentheile mit Wasser. Entweder bringt man diese unmittelbar in die Destillirblase zu dem Wasser, oder man bringt sie auf den obern siebförmigen Boden der Blase, oder in Gefässe, die auf den Hals der Blase aufgesetzt sind und lässt nur die Wasserdämpfe hindurchstreichen, die dann das ätherische Oel mit sich hinwegnehmen. Zur Erhöhung des Siedepunktes fügt man auch wohl Kochsalz zu den mit Wasser übergossenen Substanzen. Das vom Oel durch die bekannte Florentiner Flasche getrennte Wasser giesst man zurück in die Blase auf frische Mengen von Pflanzenstoffen und destillirt von Neuem.

b) Solche ätherische Oele, welche bei Destillation mit Wasser eine Veränderung erleiden, z. B. die Wohlgerüche aus gewissen Blüthen (Narcissen, Viola, Jasmin, Reseda, Heliotrop) gewinnt man durch Schichten der letzteren mit Baumwolle, die mit reinem Olivenöl getränkt ist. Der Wohlgeruch tritt an das Oel, welches dann ausgepresst und verwendet wird.

c) Auch durch Alkohol und Aether lassen sich die ätherischen Oele und Camphore ausziehen und durch gelinde Verdunstung des Lösungsmittels, sowie Destillation des Rückstandes mit Wasser von den übrigen gelösten Stoffen trennen, z. B. ätherisches Myrrhenöl.

d) Einige wenige (wie Citronenöl, Bergamottöl) gewinnt man durch Auspressen.

Die Kohlenwasserstoffe (Hydrocarbüre) bilden bei weitem die wichtigste Unterabtheilung der ätherischen Oele. Sie sind nach Zahl der Kohlenstoff- und Wasserstoffäquivalente von einander verschieden. Das Verhältniss von C : H = 1 : 1 zeigen die schonbei den Alkoholen besprochenen Hydrocarbüre: Aethylen C^4H^4, Propylen C^6H^6 und Butylen C^8H^8 (alle drei bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig), ferner die tropfbar-flüssigen, ätherisch-öligen Verbindungen Amylen $C^{10}H^{10}$, Caprolen $C^{12}H^{12}$, Oenanthylen $C^{14}H^{14}$, Caprylen $C^{16}H^{16}$, Elaën $C^{18}H^{18}$ und Ceten $C^{32}H^{32}$, endlich die festen, talgartigen Hydrocarbüre Ceroten $C^{54}H^{54}$ und Melen $C^{60}H^{60}$. Die Siedepunkte der flüssigen steigen von 35° C. (Amylen), durch 69°C. (Hexylen), 95° C. (Oenanthylen) auf 125° C (Caprylen). Für eine Zusammensetzungsdifferenz C^2H^2 = ergibt sich bei den öligen Verbindungen $C^{2n}H^{2n}$ nahezu eine Siedepunktsdifferenz von 30° C.; z. B. $C^{14}H^{14} - C^{10}H^{10} = 2C^2H^2$ und 95 − 35 = 2 . 30; ferner $C^{16}H^{16} - C^{14}H^{14} = C^2H^2$ und 125 − 95 = 30.

Die wasserstoffreicheren ätherisch-öligen Kohlenwasserstoffe, welche dem Sumpfgas C^2H^4 und Aethyl (C^4H^5,C^4H^5) homolog sind, wurden ebenfalls bei den Alkoholen schon betrachtet. (Vergl. S. 258.)

Wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe. Eine natürliche Gruppe bilden die Steinkohlentheeröle Benzol $C^{12}H^6$ (siedet bei 82° C.), Toluol = $C^{14}H^8$ (siedet bei 111° C.), Xylol = $C^{16}H^{10}$ (siedet bei 139° C.), Cumol = $C^{18}H^{12}$ (siedet bei 148° C.) und Cymol = $C^{20}H^{14}$ (siedet bei 171° C.).

Zur Gruppe der Terebene oder Camphene zählt man ätherische Oele, deren Formel = $C^{20}H^{16}$ oder ein Vielfaches davon ist. Es gehören zu ihnen die verschiedenen Terpenthinöle und ihre Umwandlungsprodukte, ferner Wachholder- und Sadebaumöl, Copaivabalsamöl, Cubebenöl, Pfefferöl, Campheröl, die ätherischen Oele der Apfelsinen, Citronen, Limetten, Orangeschalen, das Carven im Kümmelöl, das Elemiöl, Gaultherylen, Gomartöl, Hopfenöl, das ätherische Lorbeeröl von Guiana, das Mandarinöl, indifferente Nelkenöl, Petersilienöl, das ätherische Oel von Peucedanum Oreoselinum, der Kohlenwasserstoff des Römischkümmelöls, das Thymen im Thymianöl, das Tolen im Tolubalsam, das Valeren oder Borneën im Baldrianöl, das Xanthoxylen im Samen des spanischen Pfeffers (Xanthoxylum piperitum Dec.), das Cinaeben und Cinaephen des Wurmsamens, das bei der trockenen Destillation des Kautschuks gewonnene Kautschin und das reine Bernsteinöl.

Gladstone unterscheidet bei den Terebenen: 1) die Untergruppe $C^{20}H^{16}$, deren Glieder ein spec. Gew. unter 0,9, einen Siedepunkt zwischen 160—170° C., einen kleineren Brechungsindex (etwa 1,46) und eine grössere Empfindlichkeit (d. h. eine bedeutendere Verminderung des Brechungsindex bei Erhöhung der Temperatur um 10° C.) besitzen; 2) die Untergruppe $C^{30}H^{24}$, deren spec. Gew. etwas über 0,9 und deren Siedepunkt zwischen 249° und 260° C. liegt; zu der letzteren gehören die Kohlenwasserstoffe aus Calmus-, Cascarill-, Cubeben-, Lorbeeren-, Nelken-, Patchouli- und Rosenholzöl. Der Siedepunkt des Terpenthinöls ist = 160° C. bei 0,750 M. B. (Berthelot), aber Oel aus den Zweigen von Pinus Abies nach Behandlung mit Kalium siedet erst bei 167° C. (Wöhler), das Templinöl von Flückiger siedet bei 172° C. (Berthelot), das Copaivaöl bei 245° C., das indifferente Nelkenöl bei 255° C. und das zähflüssige, aber noch flüchtige Metaterebenthen $C^{60}H^{48}$ erst bei 360° C.

Zu den wasserstoffärmsten Hydrocarbonen gehören: Naphtalin = $C^{20}H^8$, Chrysen = $C^{24}H^8$ und Idrialin = $C^{30}H^{10}$; hier ist auf 3 Aeq. C nur 1 Aeq. H vorhanden, während bei'm Benzol = $C^{12}H^6$ auf 2 C

1 Aeq. H kommt und im Paraffin das Verhältniss zwischen C und H wie im Aethylengas = 1 : 1 ist.

Ueber die Verharzung der ätherischen Oele siehe den Anhang zu denselben: Harze.

A. Theeröle und Theercamphore.

Benzol, Phenol, Anilin und Verwandte.

Die genannten drei Produkte der trocknen Destillation stehen in der nächsten Beziehung zu einander. Aus dem Benzol $C^{12}H^{6}$ lässt sich durch Behandlung mit Salpetersäure Nitrobenzol $C^{12}H^{5},NO^{4}$ herstellen, das durch Einwirkung von $H^{4}NS$ in Anilin $C^{12}H^{5},H^{2}N$ verwandelt wird. Dasselbe Anilin erhält man durch Erhitzung von Phenol $C^{12}H^{5}O,HO$ mit Ammoniak. Diese Beziehungen drückt man theoretisch durch die Bezeichnungen Phenylwasserstoff = $C^{12}H^{5}$, H für Benzol, Phenyloxydhydrat für Phenol und Phenylamin für Anilin aus. Das Phenyl $C^{12}H^{5},C^{12}H^{5}$ isolirte Fittig 1861.

Benzol.

Syn.: Phenylwasserstoff; Benzin (Mitscherlich), Benzon (Liebig), Phène (Laurent), Fune (Gmelin), Bicarburet of hydrogen (Faraday).

Formel = $C^{12}H^{6}$ = $C^{12}H^{5}$,N. Aequivalent = 78.

Entdeckt v. Faraday 1825 im Oelgase.

Bildet sich bei der Zersetzung der Fette in glühenden Röhren; des Alkohol- und Essigsäuredampfs, wenn er durch mit Bimstein gefüllte glühende Porzellanröhren streicht; bei Einwirkung des glühenden Kalks auf Benzoësäure, Phtalsäure $C^{16}H^{6}O^{8}$ und auf Bergamottöl; bei der trocknen Destillation der Chinasäure und der Steinkohlen.

Darstellung aus Benzoësäure. 1 Theil Benzoësäure und 3 Theile gelöschten Kalks werden gemengt und bei steigender Hitze destillirt.

Das übergehende rohe Benzol wird mit etwas KO,HO geschüttelt und rectificirt. Man erhält so gegen 1/8 Benzin (Mitscherlich).

Abscheidung des Benzols aus Steinkohlentheer.

Bei der trocknen Destillation der Steinkohlen erhält man:

I. Gase, namentlich $C^{2}H^{4}$, $C^{4}H^{4}$, $C^{6}H^{6}$, $C^{8}H^{8}$, $C^{4}H^{2}$, H, $C^{2}O^{2}$, $C^{2}O^{4}$, $C^{2}N$, $HC^{2}N$, N, HS, SO^{2} und $H^{3}N$;

II. wässrige Flüssigkeit, vornehmlich $H^{3}N$-salze in HO gelöst;

III. schwarzen dickflüssigen Theer, welcher unter anderen Stoffen die folgenden enthält:

1) saure: Phenol oder Carbolsäure, HS, $C^{2}S^{4}$, $HC^{2}N$, Schwefelblausäure, Essigsäure;
2) basische: Anilin, Chinolin, Picolin, Pyrrhol, Ammoniak;
3) neutrale ölige Stoffe: Benzol, Toluol, Xylol, Cumol, Cymol, ein leicht braun und harzig werdendes Oel und das ölige $C^{10}H^{8}$;
4) neutrale feste Stoffe: Naphthalin, Anthracen, Chrysen, Pyren.

Durch fractionirte Destillation des Steinkohlentheers erhält man zuerst ammoniakalisches Wasser,

dann dünnflüssiges übelriechendes Oel (leichtes Steinkohlentheeröl), etwas leichter als Wasser,

zuletzt schweres, im Wasser niedersinkendes Oel, aus welchem bei'm Erkalten Naphthalin krystallisirt.

Der Retortenrückstand erstarrt zu schwarzem Pech, welches stärker erhitzt, viel Anthracen und zuletzt bei anfangendem Glühen der Retorte ein geruchloses, orangegelbes, klebendes Sublimat gibt. In der Retorte bleiben schwierig verbrennende Kohks.

Das leichte Steinkohlentheeröl, nach Behandlung mit verdünnter SO^3 und verdünnter KO,HO-lauge der fractionirten Destillation unterworfen, liefert nach Mannsfield:

1) Oel, zwischen 60° und 70° C. siedend, nach C^2S^4 und Knoblauch riechend; in sehr geringer Menge;
2) Oel, zwischen 80° und 85° C. siedend, etwa $^1/_{16}$ des leichten Theeröls betragend. Es besteht hauptsächlich aus Benzol $C^{12}H^6$;
3) Oel, zwischen 110° und 115° C. siedend; reichlich vorhanden: Hauptbestandtheil desselben ist Toluol = $C^{14}H^8$;
4) Oel, zwischen 140° und 145° C. siedend und reichlich vorhanden; es sollte nach Mannsfield hauptsächlich aus Cumol = $C^{18}H^{12}$ bestehen, ist aber nach Beilstein's Untersuchungen Xylol = $C^{16}H^{10}$;
5) Oel, zwischen 170° und 175° C. siedend; beträgt nur wenig im leichten, aber viel im schweren Theeröle und besteht aus Cymol = $C^{20}H^{14}$.

Zur Gewinnung des Benzols erkältet man das zwischen 80° und 90° C. überdestillirte Oel auf — 12° C.; das auskrystallisirte Benzol wird mechanisch vom flüssigbleibenden Oele getrennt.

Church löst das rohe Benzol in rauchender Schwefelsäure, neutralisirt die mit Wasser verdünnte Lösung mit Ammoniak, dampft ein und kocht mit Alkohol, welcher sulfobenzolsaures Ammoniak $H^4NO,C^{12}H^5S^2O^5$ löst, das, der trockenen Destillation unterworfen, Benzol liefert, durch Behandlung mit KO,HO zu reinigen.

Eigenschaften. Das krystallisirte Benzol bildet farrenkrautartig vereinigte farblose Blättchen; das rasch erstarrte gleicht dem Campher, ist hart, spröde, pulverisirbar, von 0,956 spec. Gewicht. Schmilzt bei + 5°,5 C. und gesteht wieder bei 0° C.

Geschmolzen ist das Benzol ein sehr dünnes, farbloses, stark lichtbrechendes Oel von angenehmem bittermandelartigen Geruch. Sein Dampf wirkt nach Snow narkotisirend. Spec. Gew. des flüssigen Benzols bei 0° C. = 0,90, bei 16° C. = 0,85. Siedet bei 82° C. (Freund; Beilstein). Sehr wenig löslich in Wasser, ertheilt ihm aber starken Benzolgeruch; sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Sehr entzündlich. Brennt mit glänzender, stark russender Flamme. Mit Benzoldampf beladene atmosphärische Luft brennt wie Leuchtgas. Das Gemisch aus 1 Maass Benzol und 2 Maassen Weingeist von 0,85 spec. Gew. gibt, in Lampen gebrannt, ein schönes Licht.

Benzol löst P, S, J (mit kermesinrother Farbe), ätherische und fette Oele, Wachs, Campher, Kautschuk, Gutta percha, Mastix, Chinin (kein Cinchonin) und Pikrinsäure. Aus der heiss gesättigten Lösung der letzteren setzen sich bei'm Erkalten glänzende hellgelbe Krystalle von pikrinsaurem Benzol = $C^{12}H^6$, HO, $C^{12}H^2(NO^4)^3O$ ab, unzersetzt löslich in Weingeist, aber durch Wasser in Pikrinsäure und Benzol zerfallend. Mit Chlor vereinigt sich Benzol im Sonnenlichte zu farblosen Krystallen von Benzolchlorid $C^{12}H^6Cl^6$, die, mit BaO,HO behandelt, farbloses öliges Trichlorbenzol $C^{12}H^3Cl^3$ geben. Brom erzeugt mit Benzol öliges Monobrombenzol $C^{12}H^5Br$ (bei 150 bis 154° C. siedend), Krystalle von Dibrombenzol $C^{12}H^4Br^2$, und Benzolbromid $C^{12}H^6Br^6$, die mit BaO.HO behandelt, das krystallisirte Tribrombenzol $C^{12}H^3Br^3$ geben. Natrium scheidet aus dem Monobrombenzol $C^{12}H^5Br$ das Phenyl $C^{12}H^5,C^{12}H^5$ ab, welches prachtvoll glänzende, farblos durchsichtige, spröde Blättchen bildet, schmelzbar bei 70°,5 und bei 245° C. siedend, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Mit wasserfreier Schwefelsäure gibt Benzol das in Wasser kaum lösliche krystallisirbare Sulfobenzid $(C^{12}H^5,SO^2)^2$; mit concentrirter

HO,SO^3 die krystallisirbare Sulfobenzolsäure $HO,C^{12}H^5S^2O^5$. Mit NO^5 behandelt, liefert es, je nach der kürzeren oder längeren Dauer der Einwirkung, Nitrobenzol $C^{12}H^5(NO^4)$ oder Dinitrobenzol $= C^{12}H^4(NO^4)^2$.

Das Nitrobenzol $= C^{12}H^5(NO^4)$ wurde 1834 von Mitscherlich entdeckt. Man erhält es bei'm Eintragen von Benzol in kleinen Portionen in erwärmte rauchende Salpetersäure; bei'm Verdünnen des Gemisches mit Wasser scheidet es sich aus. Es ist ein gelbliches Oel von einem Geruch nach Zimmt- und Bittermandelöl und süssem Gesckmack, bei $+ 3^0$ C. erstarrt es zu Nadeln. Spec. Gew. des flüssigen bei 15^0 C. $=$ 1,209. Siedet bei 220^0 C. Reducirende Substanzen verwandeln es in Anilin. Das Nitrobenzol kommt als Essence de Mirbane in den Handel und dient als Ersatz des Bittermandelöls in der Parfümerie (Vergl. später Prüfung des Bittermandelöls).

Phenol.

Syn.: Phenyloxydhydrat, Phenylsäure, Phensäure, Carbolsäure, Phenylalkohol, Salicon, Spirol, Steinkohlenkreosot.

Formel $= C^{12}H^6O^2 = HO.C^{12}H^5O = C^{12}H^5O.HO$. Aequivalent $=$ 94.

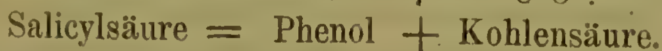
Geschichtliches. Runge entdeckte die Carbolsäure (im Steinkohlentheeröl), Laurent ermittelte ihre Zusammensetzung.

Vorkommen. Im Steinkohlentheeröl neben zahlreichen anderen Verbindungen; im Castoreum canadense neben Benzoësäure und Salicin (Wöhler); im frischen Kuh-, Pferde- und Menschenharn (Städeler). Vieles käufliche Kreosot besteht aus Phenol.

Bildung. Bei der trocknen Destillation der Salicylsäure, des Salicins, der Chinasäure, des Benzoëharzes:

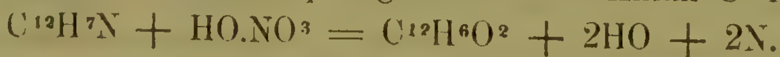


$$C^{14}H^6O^6 = C^{12}H^6O^2 + C^2O^4.$$



Salicylsäure = Phenol + Kohlensäure.

Bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin $C^{12}H^7N$:



$$C^{12}H^7N + HO.NO^3 = C^{12}H^6O^2 + 2HO + 2N.$$

Darstellung nach Laurent. Steinkohlentheer wird in einer kupfernen Destillirblase der fractionirten Destillation unterworfen. Man sammelt die zwischen 100^0 bis 150^0 C., dann die zwischen 150^0 bis 200^0 C. überdestillirenden Oele für sich. Die zwischen 150^0 und 200^0 C. erhaltenen Oele werden mit einer höchst concentrirten Lösung des Kalihydrats in Wasser, zu welcher noch zu Pulver zerriebenes Kalihydrat gefügt worden ist, zusammengerührt. Unter Entwickelung eines starken unangenehmen Geruchs entsteht eine teigige krystallinische Masse, die erkaltet mit Wasser angerührt, sich darin theilweise löst. Das ungelöst ge-

bliebene dünnflüssige Oel wird abgehoben und die filtrirte phenolhaltige Kalilösung mit Salzsäure übersättigt. Das Phenol scheidet sich an der Oberfläche ölartig aus; es wird abgehoben, mit Wasser gewaschen, durch geschmolzenes Chlorcalcium entwässert und einige Male rectificirt, bis es zwischen 187° und 188° C. siedet (Laurent).

Die zahlreichen fractionirten Destillationen lassen sich durch Benutzung der Krystallisirbarkeit des Phenols umgehen. Wenn rohes, sogenanntes Steinkohlentheerkreosot von 186—188° C. Siedepunkt abgekühlt und eine Zeit lang mit einigen Krystallen von reinem Phenol in Berührung gelassen wird, so scheidet sich eine beträchtliche Menge Phenolkrystalle ab, die von der Flüssigkeit getrennt, schon bei 184° C. sieden und im Halse der Retorte ein Sublimat von reinem Phenol geben (Williamson und Scrugham).

Eigenschaften des Phenols.

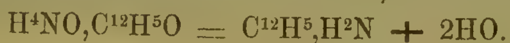
Es krystallisirt in langen, farblosen, rechtwinklig vierseitigen Nadeln, von 1,065 spec. Gew. bei + 18° C., die bei 34° bis 35° C. schmelzen. Das geschmolzene Phenol ist farblos und von 1,0597 spec. Gewicht bei 32°,9 C. Langsam abgekühlt, erstarrt es erst bei + 8° bis + 10° C. krystallinisch. Durch den Einfluss der Luftfeuchtigkeit schmelzen die Krystalle sehr rasch; die kleinste Menge aufgenommenen Wassers reicht dann hin, das Phenol auch bei gewöhnlicher Temperatur flüssig zu erhalten. Das reine Phenol siedet bei 184° C. Es riecht rauchartig (kreosotähnlich); schmeckt brennend-ätzend und wirkt innerlich schon in kleinen Dosen giftig. Auch Pflanzen welken rasch nach dem Begiessen mit Wasser, worin Phenol gelöst ist. Auf die Haut gebracht, verursacht es Brennen; wird die Stelle nun mit Wasser benetzt, so erscheint sie weiss, erhaben, wird später roth und glänzend und schuppt sich ab. Auf blutende Wunden gebracht, bringt es Gerinnung des Blutes hervor, ohne die Blutung selbst zu stillen. Es coagulirt Albumin. Stillt Zahnschmerzen und greift wie Kreosot das Zahnfleisch an. Es verhindert die Fäulniss thierischer Substanzen. Faulende thierische Stoffe verlieren im Phenolwasser ihren Geruch. Mit Wasser geschüttelt, nimmt es Wasser in sich auf; das Wasser löst etwas Phenol (gegen 3 Proc. bei 20° C.); Kochsalz scheidet das Phenol aus dieser Lösung wieder ab. Weingeist und Aether lösen es in allen Verhältnissen; auch in concentrirter Essigsäure ist es leicht löslich.

Phenol löst Schwefel, Jod, Indigo, Colophonium, Copal. Es reagirt neutral, zerlegt nicht die kohlensauren Salze und vereinigt sich leicht mit Kalihydrat.

Ein mit wässriger Phenollösung getränkter Fichtenspahn, in verdünnte Salzsäure getaucht, dann dem Sonnenlichte dargeboten, färbt sich bald blau, dann braun; Phenol, mit ein wenig Ammoniak, dann mit Chlorkalk versetzt, gibt ein blaues Gemisch. Die Phenollösung wird durch neutrale Eisenchloridlösung schön blau gefärbt. Mit concentrirter Schwefelsäure gemischt, darauf mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und filtrirt, liefert es eine Flüssigkeit, die durch Eisenchlorid violett gefärbt wird. Mit Chromsäure färbt sich das Phenol schwarz. Aus Quecksilber- und Silberoxydsalzen reducirt es Metall. Es brennt mit russender Flamme.

Phenol liefert weder einen Aldehyd, noch eine Säure bei Behandlung mit oxydirenden Substanzen; es verdient deshalb den ihm oft ertheilten Namen Phenylalkohol nicht. Dass es sich nicht allein mit Basen, sondern auch mit Säuren verbinden lässt, diese Eigenschaft hat es mit vielen organischen Säuren gemein, welche bekanntlich salzartige Verbindungen unter einander bilden können.

Phenylsaures Ammoniumoxyd. Ammoniak, mit Carbolsäure gesättigt, verliert sein eigenthümliches Verhalten gegen Kupferoxydsalze. In verschlossener Röhre auf 300° C. erhitzt, verwandelt es sich in Anilin.



$$H^4NO,C^{12}H^5O = C^{12}H^5,H^2N + 2HO.$$

Phenylsaures Kali. Kalium in Phenol eingetragen, entwickelt Wasserstoffgas und bildet Nadeln von phenylsaurem Kali, löslich in Wasser und Weingeist. Die Lösungen des reinen Salzes reagiren alkalisch. Auch bei Auflösung des Phenols in stärkster Kalilauge entstehen Krystalle von Phenolkali.

Phenylsaurer Kalk. Kalkhydrat löst sich mit grosser Leichtigkeit in Phenol zu klarem Syrup, der sich mit Wasser zu klarer Flüssigkeit mischen lässt. Auf 100 Th. Phenol kommen 48,35 Th. Kalk; hiernach ist die Verbindung $= 3CaO,C^{12}H^5O$. Die Auflösung reagirt alkalisch und wird durch eingeleitete Kohlensäure nur theilweise zersetzt. Alkohol fällt aus der concentrirten Lösung weisse Krystallkörner.

Phenylsaures Bleioxyd, basisches, erhält man durch Vermischen einer wässrigen Lösung von Phenol mit Bleiessig, als einen, dem Chlorsilber ähnlichen käsigen Niederschlag, der bei 200° C. erhitzt die Formel $3PbO,2C^{12}H^5O$ besitzt. Mit heissem Wasser bildet das phenylsaure Bleioxyd eine halbflüssige, geschmolzene, pflasterähnliche Masse, die durch einen Tropfen Alkohol weiss wird und erstarrt.

Phenylschwefelsäure $= HO,C^{12}H^5O,S^2O^6$. Concentrirte Schwefelsäure lässt sich mit Phennol in allen Verhältnissen mischen und ein Gemisch beider zu gleichen Volumen löst sich vollständig in Wasser. Mit kohlensaurem Baryt gesättigt und filtrirt, erhält man eine Lösung von phenylschwefelsaurem Baryt,

aus welcher durch verdünnte Schwefelsäure der Baryt entfernt werden kann. Concentrirt erscheint die Phenylschwefelsäure als ein sauer schmeckender Syrup. Phenylschwefelsaurer Baryt = $BaO,C^{12}H^5O,S^2O^6 + 3HO$ bildet weisse mikroskopische Nadeln.

Phenylsäureanhydrid = phenylsaures Phenyloxyd = $C^{12}H^5O, C^{12}H^5O$, findet sich unter den Produkten der trockenen Destillation des benzoësauren Kupferoxyds. Ein farbloses nach Geranium riechendes Oel, bei 260° C. siedend. Zerlegt sich mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt in Phenylschwefelsäure und den Kohlenwasserstoff $C^{12}H^4$ = Phenylen, welches in perlmutterglänzenden irisirenden Blättchen krystallisirt, die bei 69° C. schmelzen und unverändert sublimiren.

Phenylmethyläther = phenylsaures Methyloxyd = $C^2H^3O, C^{12}H^5O = C^{14}H^8O^2$. Syn.: Anisol.

Bildet sich bei Einwirkung des Jodmethyls auf phenylsaures Kali in zugeschmolzenen Röhren bei 100 bis 120° C.; bei Destillation des methylschwefelsauren Kalis mit phenylsaurem Kali; oder des salicylsauren Methyloxyds oder der Anissäure mit überschüssigem Barythydrat. Der Phenylmethyläther ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch, 0,991 spec. Gew. bei 15° C., bei 152° C. siedend. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Mit rauchender Salpetersäure behandelt, liefert das Anisol:

Nitranisol = $C^{14}H^7(NO^4)O^2$, eine braungelbe Flüssigkeit;
Dinitranisol = $C^{14}H^6(NO^4)^2O^2$, blassgelbe Nadeln und
Trinitranisol = $C^{14}H^5(NO^4)^3O^2$, schwach gelbliche rhombische Tafeln.

Mit Schwefelammonium behandelt liefert Nitranisol die Basis Anisidin = $C^{14}H^9NO^2$ (flüchtig, krystallinisch); Dinitranisol gibt dabei das basische Nitranisidin = $C^{14}H^8(NO^4)NO^2$ (in granatrothen Nadeln krystallisirend); Trinitranisol, in alkoholischer Lösung mit H^4NS behandelt, liefert das basische Dinitranisidin = $C^{14}H^7(NO^4)^2NO^2$ (in violetten Nadeln).

Das Trinitranisol gibt, mit Kalilauge gekocht, pikranissaures Kali = $KO,C^{12}H^2(NO^4)^3O$, aus welchem durch verdünnte Salpetersäure die Pikranissäure $C^{12}H^3(NO^4)^3O^2$ in gelben Nadeln abgeschieden wird, isomer, aber nicht identisch mit Pikrinsäure (Cahours).

Phenylsaurer Aethyläther = $C^4H^5O,C^{12}H^5O = C^{16}H^{10}O^2$. Syn.: Phenäthol, Phenetol, Salithol.

Ensteht bei'm Erhitzen von phenylsaurem Kali mit Jodäthyl auf 120° C. in zugeschmolzenen Röhren; bei der Destillation des phenylsauren Kalis mit ätherschwefelsaurem Kali und bei der trocknen Destillation des salicylsauren Aethyloxyds mit Baryt. Das Phenäthol ist eine farblose Flüssigkeit, leichter als Wasser und siedet bei 172° C. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Gibt mit Schwefelsäure eine gepaarte Säure, deren Barytsalz krystallisirbar und löslich in Wasser ist. Durch rauchende Salpetersäure wird das Phenäthol in das flüssige Nitrophenäthol = $C^{16}H^9(NO^4)O^2$ und in das krystallisirbare gelbe Dinitrophenäthol $C^{16}H^8(NO^4)^2O^2$ verwandelt. Letzteres gibt bei Einwirkung von Schwefelammonium das basische Nitrophenäthidin = $C^{16}H^{10}(NO^4)NO^2$, in braunen Nadeln krystallisirend (Cahours).

Phenylsaurer Amyläther = Phenamylol = $C^{10}H^{11}O,C^{12}H^5O = C^{22}H^{16}O^2$

entsteht bei Einwirkung des phenylsauren Kalis auf Amyljodid bei 120° C. in zugeschmolzener Röhre. Farbloses Oel von angenehmem Geruch, leichter als Wasser, bei 225° C. siedend. Gibt, mit Salpetersäure behandelt, das schwere ölige Nitrophenamylol, das durch Behandlung mit weingeistigem Schwefelammonium das krystallisirbare basische Nitrophenamylidin $C^{22}H^{16}(NO^4)NO^2$ liefert (Cahours).

Substitutionsprodukte der Phenylsäure durch Chlor, Brom und Untersalpetersäure.

Dichlorphenylsäure = $C^{12}H^4Cl^2O^2$. Oelig.

Trichlorphenylsäure = $C^{12}H^3Cl^3O^2$. Seideglänzende Nadeln, bei 44° C. siedend, zu farblosem Oele schmelzend, unzersetzt bei 250° C. siedend. Von unangenehmem Geruch. $AgO,C^{12}H^2Cl^3O$, ein gelblicher Niederschlag.

Pentachlorphenylsäure = $C^{12}HCl^5O^2$ = $HO,C^{12}Cl^5O$. Farblose rhombische Säulen, mit den Wasserdämpfen destillirbar. Entsteht aus Chlorisatin bei Einwirkung von Chlor. $AgO,C^{12}Cl^5O$ ist citronengelb.

Bromphenylsäure = $C^{12}H^5BrO^2$. Farblose Flüssigkeit.

Dibromphenylsäure = $C^{12}H^4Br^2O^2$. Oel, bei'm Abkühlen krystallisirend.

Tribromphenylsäure = $C^{12}H^3Br^3O^2$. Weisse Nadeln. Entstehen bei Einwirkung von Brom auf Phenol, auf Indigo, sowie als Zersetzungsprodukt der Tribromsalicylsäure.

Nitrophenylsäure (Nitrocarbolsäure) = $C^{12}H^5(NO^4)O^2$. Wenn eine Lösung von 2 Theilen Phenol in 100 Theilen heissen Wasser mit 3 Theilen starker Salpetersäure destillirt wird, so geht anfangs Nitrophenylsäure, später Dinitrophenylsäure über und in der Retorte bleibt ein Harz, welches Isonitrophenylsäure enthält.

Die Nitrophenylsäure bildet gelbe Nadeln von gewürzhaftem Geruch und Geschmack, bei 42° bis 45° C. schmelzend, bei 214° bis 216° C. siedend. Schwer löslich in Wasser.

Nitrophenylsaurer Baryt = $BaO,C^{12}H^4(NO^4)O$ bildet scharlachrothe Tafeln.

Isonitrophenylsäure = $C^{12}H^5(NO^4)O^2$ bildet farblose, geruchlose, feine Nadeln, in Wasser und Weingeist löslich, für sich bei 110° C., unter Wasser schon bei 40° C. schmelzend. Das Barytsalz braungelb.

Dinitrophenylsäure = $C^{12}H^4(NO^4)^2O^2$ bildet braungelbe, geruchlose Nadeln, von sehr bitterem Geschmack, kaum löslich in kaltem Wasser; schmilzt bei 114° C.

Trinitrophenylsäure.

Syn.: Trinitrophensäure, Trinitrocarbolsäure, Trinitrophenissäure, Kohlenstickstoffsäure, Indigbitter, Welter'sches Bitter, Pikrinsalpetersäure, Pikrinsäure.

Formel = $C^{12}H^3(NO^4)^3O^2 = HO,C^{12}H^2(NO^4)^3O$. Aeq. = 229.

Entdeckt 1788 von Hausmann. Ihre Zusammensetzung ermittelten Liebig (1827) und Dumas (1834).

Bildet sich bei Einwirkung der Salpetersäure auf Indigo (nach Hausmann, Welter, Chevreul und Braconnot), auf Seide (nach Liebig), Aloë (nach Liebig, Schunk und Boutin), auf Salicin, salicylige Säure, Salicylsäure, Po-

pulin, Cumarin und Phloridzin (nach Marchand), sowie auf Phenylsäure (nach Laurent).

Darstellung. Einen Theil gröblich gepulverten Indigos trägt man in kleinen Portionen in 10 bis 12 Theile Salpetersäure von 1,43 spec. Gew. ein; die entstandene rothbraune Lösung kocht man bis zum Verschwinden aller rothen Dämpfe und lässt erkalten. Die ausgeschiedenen Krystalle der Pikrinsäure löst man in Kalilauge, lässt das pikrinsaure Kali krystallisiren und scheidet aus diesem durch Salpetersäure die Pikrinsäure. 4 Theile Indigo liefern so 1 Theil Pikrinsäure (Liebig).

Eigenschaften. Hellgelbe Prismen des rhombischen Systems, von sehr bitterem Geschmack. Löslich in 160 Theilen Wasser von 5° C., in 81 Theilen Wasser von 20° C. und in 26 Theilen Wasser von 77° C.; leicht löslich in Weingeist und Aether. Die Lösungen reagiren sauer und färben Wollenzeug dauerhaft gelb. Die Pikrinsäure fällt den Thierleim. Sie schmilzt bei gelinder Wärme und sublimirt unzersetzt; bei zu rascher Erhitzung verpufft sie. Die pikrinsauren Salze besitzen gelbe bis braune Farbe (das Kupfersalz ist grün). Sie verpuffen bei'm Erhitzen, am heftigsten die pikrinsauren Alkalien. Die in Wasser löslichen Salze schmecken bitter. Auf Zusatz von Salpetersäure fällt aus den Lösungen die Pikrinsäure als gelbes Krystallpulver nieder.

Pikrinsaures Natron und Ammoniak sind gelb, krystallisirbar, leicht löslich in Wasser.

Pikrinsaures Kali = $KO,C^{12}H^{2}(NO^{4})^{3}O$ bildet gelbe, irisirende rhombische Prismen, löslich in 260 Theilen kalten und in 14 Theilen siedenden Wasser. Wegen dieser Schwerlöslichkeit des Kalisalzes dient die Pikrinsäure als Reagens auf Kali.

Pikrinsaurer Baryt, Kalk und pikrinsaure Talkerde sind leicht löslich in Wasser.

Pikrinsaures Bleioxyd, sowohl das normale Salz, als die basischen Salze sind gelbe, schwer lösliche Verbindungen.

Pikrinsaures Quecksilberoxydul löst sich erst in 1200 Th. Wasser.

Pikrinsaures Silberoxyd = $AgO,C^{12}H^{2}(NO^{4})^{3}O$ bildet gelbe Nadeln, leicht löslich in Wasser, am Lichte sich schwärzend.

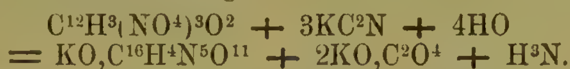
Die Trinitrophensäure liefert mit den Kohlenwasserstoffen des Steinöls, mit Benzol und mit Naphthalin krystallisirbare Verbindungen (Fritzsche).

Pikraminsäure oder Amidodinitrophenylsäure = $C^{12}H^{3}(NO^{4})^{2}(H^{2}N)O^{2}$. Behandelt man die weingeistige Lösung des trinitrophenylsauren Ammoniumoxyds mit Schwefelwasserstoffgas und fügt Essigsäure hinzu, so scheidet sich

die Pikraminsäure in schön rothen Nadeln aus, die bei 165° C. schmelzen, bei'm Erhitzen sich zersetzen, in Wasser sich kaum lösen aber in Alkohol zu rother Flüssigkeit sich auflösen. Pikraminsaures Kali = $KO,C^{12}H^2(NO^4)^2(H^2N)O$ bildet rothe Tafeln, ziemlich löslich in Wasser. Pikraminsaures Silberoxyd = $AgO,C^{12}H^2(NO^4)^2(H^2N)O$ ist ein ziegelrother Niederschlag (Girard).

Wird die salpetersaure Lösung der Pikraminsäure mit salpetriger Säure behandelt, so entsteht Diazodinitrophenol = $C^{12}H^2(NO^4)^2N^2O^2$, welches in gelben Blättchen von schwach bitterem Geschmack krystallisirt, bei'm Erhitzen heftig verpufft, kaum in Wasser und schwer in Weingeist löslich ist (Griess).

Isopurpursäure = $C^{16}H^5N^5O^{12}$ (Hlasiwetz) oder Pikrocyaminsäure = $C^{16}H^3N^5O^{10}$ (Baeyer). Das Kalisalz dieser Säure bildet sich bei'm Vermischen der heissen concentrirten wässrigen Lösung der Trinitrophensäure mit Cyankalium nach der Gleichung:



$$C^{12}H^3(NO^4)^3O^2 + 3KC^2N + 4HO$$
$$= KO,C^{16}H^4N^5O^{11} + 2KO,C^2O^4 + H^3N.$$

Das isopurpursaure Kali bildet braunrothe, grünschillernde Krystallschuppen, in siedendem Wasser löslich. Schon geringe Mengen desselben reichen hin, grosse Mengen Wasser schön roth zu färben. Verpufft heftig bei'm Erhitzen oder bei'm Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure. Auf Zusatz einer Säure tritt Zersetzung ein, wobei die Lösung braungelb wird, einen stechenden Geruch entwickelt und braune amorphe Flocken fallen lässt.

Isopurpursaures Ammoniumoxyd $H^4NO,C^{16}H^4N^5O^{11}$ erscheint in braunrothen, grünschillernden Kryställchen. Isomer mit Murexid (nach Hofmann damit identisch).

Anilin.

Syn.: Phenylamin, Phenamid, Krystallin, Kyanol, Benzidam, Amidophénase.

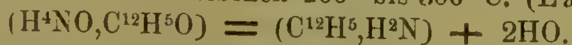
Formel = $C^{12}H^7N$ = $C^{12}H^5,H^2N$. Aequivalent = 93.

Entdeckt 1826 von Unverdorben.

Vorkommen. Im Steinkohlentheer (Runge) und im rohen Knochentheer (Anderson), neben vielen anderen Produkten der trockenen Destillation.

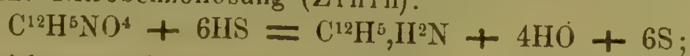
Bildung:

1) Bei der trockenen Destillation des Indigos $C^{16}H^5NO^2$ für sich (nach Unverdorben), oder mit sehr starker Kalilauge (nach Fritzsche).
2) Bei 18tägigem Erhitzen von phenylsaurem Ammoniumoxyd in zugeschmolzener Röhre zwischen 200° bis 300° C. (Laurent).



$$(H^4NO,C^{12}H^5O) = (C^{12}H^5,H^2N) + 2HO.$$

3) Bei Einwirkung reducirender Substanzen auf Nitrobenzol = $C^{12}H^5(NO^4)$, z. B. bei'm Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine weingeistige ammoniakalische Nitrobenzollösung (Zinin):



$$C^{12}H^5NO^4 + 6HS = C^{12}H^5,H^2N + 4HO + 6S;$$

oder bei Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Nitrobenzol, Weingeist und Salzsäure, wobei der nascirende Wasserstoff das reducirende Mittel ist (Hofmann).



$$C^{12}H^5NO^4 + 6H = C^{12}H^5,H^2N + 4HO.$$

Nach Bechamp reducirt auch ein Gemisch aus Essigsäure und Eisenfeile und nach Wöhler eine Lösung von arseniger Säure in Natronlauge das Nitrobenzol zu Anilin.

4) Der Dampf des Nitrotoluols $= C^{14}H^{7}(NO^{4})$, über glühenden Kalk geleitet, liefert Anilin und Kohlensäure (Hofmann und Muspratt):

$$C^{14}H^{7}NO^{4} = C^{12}H^{7}N + C^{2}O^{4}.$$

5) Benzamsäure $= C^{14}H^{5}(H^{2}N)O^{4}$, mit Platinschwamm (Chancel) oder mit Alkalien (Cahours) erhitzt, liefert Anilin und Kohlensäure.

Darstellung: 1) Aus Indigo (nach Fritzsche). In höchst concentrirte Kalilauge bringt man gepulverten Indigo (1 Th. desselben auf 3 Th. Kalihydrat) und erhitzt die braune Mischung in einer Retorte, so lange unter starkem Aufblähen braunes Oel und ammoniakalisches Wasser übergehen. Das Oel wird rectificirt; es destillirt farbloses Anilin über, während ein harziger Rückstand bleibt. Man erhält gegen 20 Proc. des Indigo's Anilin.

2) Aus Steinkohlentheer (nach A. W. Hofmann). Der rohe Steinkohlentheer wird in eisernen Retorten der Destillation unterworfen, wobei eine reichliche Menge der verschiedensten Oele übergeht. Die Oele, welche in der ersten Periode destilliren, sind leichter, als Wasser, später kommen schwerere, die sich mit ihnen mischen; die zuletzt übergehenden gestehen gewöhnlich nach kurzer Zeit, indem sich reichliche Mengen von Naphthalin ausscheiden. Im Laufe der Destillation entwickelt sich fortwährend Ammoniak, das sich grösstentheils im Destillate löst.

Sämmtliche übergegangenen Oele werden von Neuem unter Zusatz von etwas Schwefelsäure zur Zurückhaltung des Ammoniaks destillirt. Sobald die leichteren Oele, welche zur Auflösung des Kautschuks dienen, übergegangen sind, wird die Vorlage gewechselt, um die schwereren Oele für sich aufzufangen. In diesen schwereren Oelen sind die Runge'schen Basen Kyanol (Anilin) und Leukol enthalten.

500 bis 600 Kilogramme schweres Steinkohlentheeröl werden mit roher concentrirter Salzsäure in grossen gläsernen Ballons (Schwefelsäureballons) heftig geschüttelt. Nach 12 Stunden Ruhe hat sich die Flüssigkeit geschieden in ungelöstes Oel und eine darunter befindliche salzsaure Lösung der Theerbasen. Letztere wird mit dem Heber getrennt, auf's Neue mit frischem Steinkohlenöl geschüttelt und so allmälig mit Theerbasen gesättigt. Man filtrirt die vom Oel getrennte Lösung durch Tücher und graues Löschpapier, mischt sie in einer passenden kupfernen Destillirblase mit Kalkmilch und destillirt bei kräftigem Feuer und guter Abkühlung. Wegen der Entwickelung betäubender Dämpfe bei'm Kalkzusatz muss man sich beeilen, den Helm aufzusetzen. Bei der Destillation geht anfangs eine weisse Flüssigkeit über, auf welcher braunschwarze Oeltropfen von betäubendem Geruch schwimmen. Auf Zusatz von Salzsäure wird die milchige Flüssigkeit klar. Nachdem bei der Destillation etwa die Hälfte der Flüssigkeit übergegangen ist, zeigt das spätere Destillat einen anderen, nicht unangenehmen, an Bittermandelöl erinnernden Geruch. Das jetzt übergehende Destillat enthält mehr Leukol, das erste Destillat mehr Anilin. Man concentrirt die mit Salzsäure gesättigten Destillate durch Eindampfen, destillirt mit Kalilauge, löst das übergehende Oel in Aether und schüttelt die ätherische Lösung mit Salzsäure. Die Basen treten an die wässrige Salzsäure, während die noch beigemengten indifferenten Oele im Aether gelöst bleiben. Die saure Lösung der Basen wird sorgfältigst von der ätherischen Oellösung getrennt, concentrirt und mit Kalihydrat in einem engen hohen Cylinder im Ueberschuss vermischt, wo die Basen als Oelschicht sich an die Oberfläche begeben und mit einer Pipette abgehoben werden. Man erhält gegen 1 Procent des angewandten Steinkohlenöls rohe ölige Basen.

Trennung des Kyanols vom Leukol. Das Kyanol nimmt mit einer Auflösung von Chlorkalk eine veilchenblaue Farbe an, während Leukol diese Färbung nicht zeigt. Die ersten Fractionen des öligen Destillats zeigen die blaue Färbung mit Chlorkalk, die späteren Fractionen thun dies nicht; die ersten Fractionen enthalten vorzugsweise Kyanol oder Anilin (welches im reinen

Zustande bei 182° C. siedet), die letzten Fractionen hingegen Leukol (dessen Siedepunkt bei 239° C. liegt).

Manche Steinkohlentheeröle geben mehr Leukol als Kyanol, manche zuweilen nur Leukol. Nach Anderson ist auch noch das basische Picolin ($C^{12}H^7N$), das bei 135° C. siedet, im Steinkohlentheeröl enthalten.

Um die letzten Spuren eines widrig riechenden fremden Stoffes zu entfernen, bindet man das Kyanol an Oxalsäure, krystallisirt das oxalsaure Salz aus absolutem Alkohol mehre Male um und scheidet daraus durch Destillation mit Kalilauge das Kyanol. Oxalsaures Leukol bleibt in der Mutterlauge zurück.

Zur Entfernung des Wassers muss man das Kyanol mit seinem gleichen Gewichte geschmolzenen Kalihydrats im verschlossenen Glascylinder einige Tage stehen lassen, das Oel mit der Pipette von der gebildeten Kalilauge abheben und in einem Strome von durch Schwefelsäure getrockneten Wasserstoffgas rasch destilliren (A. W. Hofmann).

3) Aus Nitrobenzol, nach Bechamp.

In eine geräumige Retorte bringt man 1 Theil Nitrobenzol, 1 Theil concentrirten Essig (Acet. concentratum) und 1,2 Theile blanke Eisenfeile. Schon bei gewöhnlicher Temperatur beginnt die Einwirkung. Man kühlt die Vorlage gut, giesst das Uebergegangene zurück und destillirt bei guter Abkühlung bis zur Trockne. Das Destillat (essigsaures Anilin) wird mit überschüssiger Kalilauge gemischt; das Anilin scheidet sich an der Oberfläche ab und wird wie angegeben entwässert.



$$C^{12}H^5NO^4 + 4Fe + 2HO = 2Fe^2O^3 + C^{12}H^7N.$$

Eigenschaften des Anilins. Wasserhelle, leicht bewegliche, prachtvoll irisirende Flüssigkeit, von ölartiger Beschaffenheit, schwachem, angenehmen Weingeruch und aromatischem, brennenden Geschmack. Sie erstarrt weder bei einer Temperatur von — 20° C., noch büsst sie dabei etwas von ihrer Leichtbeweglichkeit ein. Spec. Gew. bei 0° C. = 1,0361, bei 16° C. = 1,020. In hohem Grade flüchtig; verdunstet bei allen Temperaturen. Der Oelfleck, den es auf Papier erzeugt, ist nach einigen Augenblicken verschwunden. Siedet stetig bei 182° C. (Hofmann), bei 184°,8 C. (Limpricht). Mit einem brennenden Körper berührt, entzündet es sich und brennt mit glänzender Flamme unter reichlicher Abscheidung von Kohle.

Das Anilin besitzt weder für sich, noch in wässriger Lösung die mindeste Reaction auf Curcuma- oder geröthetes Lacmuspapier; dagegen färbt die wässrige Anilinlösung das violette Pigment der Georginenblüthenblätter deutlich grün.

Ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstab hüllt sich in weisse Nebel, wenn er über Anilin gehalten wird.

Das farblose Anilin wird an der Luft schnell gelb, braun und zuletzt in einen dunkeln harzartigen Körper verwandelt. Die farb- und geruchlosen Anilinsalze färben sich an der Luft roth. Anilin mit unterchlorigsaurem Alkali benetzt, färbt sich violett, dann blau, zuletzt schmutzigroth. Anilinsalze färben sich mit Chlorkalk ebenfalls blau, aber rasch vorübergehend; Säuren verwandeln die blaue Farbe sogleich in Roth. (Enthält das Kyanol Leukol, so lässt sich dies an den braunen Oeltropfen erkennen, die dann auf der homogenen blauen Flüssigkeit schwimmen.)

Bringt man Anilin oder ein Anilinsalz in ein Porzellanschälchen, fügt einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure und ein Krystallsplitterchen chromsauren Kalis hinzu, so erscheint eine schöne blaue Färbung, die in dem Masse verschwindet, als das Gemisch Feuchtigkeit anzieht.

Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenholzspahn färbt sich mit Anilin gelb.

Reines Anilin löst sich in Wasser um so mehr, je höher die Temperatur; eine siedend gesättigte Lösung wird bei'm Erkalten milchweiss durch aus-

geschiedenes Anilin (Picolinhaltiges Anilin löst sich hingegen in kaltem Wasser reichlicher, als in warmem; das damit kalt gesättigte Wasser trübt sich bei der Handwärme und auf Zusatz von sehr wenig Oxalsäurelösung). Aether entzieht das Anilin dem Wasser; auch Kochsalz, Bittersalz, reine und kohlensaure Alkalien scheiden es aus der wässrigen Lösung wieder ab.

Mit Aether und Alkohol lässt sich das Anilin in jedem Verhältniss mischen, ebenso mit Holzgeist, Aceton, Aldehyd, Schwefelkohlenstoff, ätherischen und fetten Oelen.

Das Anilin löst Phosphor, Schwefel, etwas Wasser, Campher, Colophonium; aber weder Copal noch Cautschuc. Es coagulirt Eiweiss ähnlich der Carbolsäure.

Anilin wird von Galläpfelaufguss in braungelben Flocken niedergeschlagen, die sich in heissem Wasser und in Alkohol lösen.

Platinchlorid und Palladiumchlorid werden durch Anilin schön orangegelb gefällt; Goldchlorid schön rothbraun, Quecksilberchlorid weiss, Chlorkupfer oder Kupfervitriol zeisiggrün, Zinnchlorid weiss, käsig. Es sind diese Niederschläge Anilinverbindungen.

Aus Thonerde-, Eisenoxyd-, Eisenoxydul- und Zinkoxydsalzen werden durch Anilin die anorganischen Basen als Hydrate gefällt. Keine Fällung in Silberoxyd-, Talkerde- und Barytsalzen. Auch Bleiessig wird durch Anilin nur schwach getrübt.

Die Anilinsalze sind meistens leicht krystallisirbar. Alkalien scheiden aus ihnen das Anilin in Oeltropfen ab, selbst kaltes Ammoniak; in der Wärme scheidet hingegen Anilin das Ammoniak aus dessen Salzen ab.

Salzsaures Anilin = $C^{12}H^{7}N,HCl$. Farblose oder weisse Blättchen und Nadeln, unzersetzt sublimirbar, leicht löslich in Wasser und Weingeist, von stechend salzigem und bitteren Geschmack, Lacmus röthend. Gibt mit Platinchlorid orangegelbe Krystalle = $C^{12}H^{7}N,HCl,PtCl^{2}$.

Oxalsaures Anilin = $2C^{12}H^{7}N,2HO,C^{4}O^{6}$. Krystallisirt in sternförmig vereinigten, schiefen rhombischen Säulen, ist in Wasser und Weingeist löslich und lacmusröthend.

Pikrinsaures Anilin ist ein kryst. citronengelber Niederschlag.

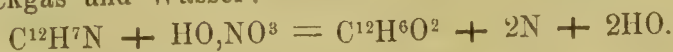
Anilide sind den Amiden entsprechende Verbindungen; z. B. Benzanilid $C^{12}H^{6}(C^{14}H^{5}O^{2})N$ entspricht dem Benzamid $C^{14}H^{5}O^{2}H^{2}N$.

Die Anilsäuren entsprechen den Amidsäuren z. B. Succinanilsäure $= C^{12}H^{7}N + C^{8}H^{6}O^{8} - 2HO = C^{20}H^{11}NO^{6}$.

Die Anile entsprechen den Imiden, z. B. Succinanil $= C^{12}H^{7}N + C^{8}H^{6}O^{8} - 4HO = C^{20}H^{9}NO^{4}$.

Die Anilide, Anilsäuren und Anile entstehen aus den Anilinsalzen durch Wasserentziehung, sind schwer löslich in Wasser und entwickeln mit schmelzendem Kalihydrat (nicht mit wässriger Kalilauge) Anilin.

Einwirkung oxydirender Mittel auf Anilin; Bildung der Anilinfarbstoffe. Mit MnO^{2} und verdünnter SO^{3} behandelt gibt das Anilin etwas Chinon $C^{12}H^{4}O^{4}$. Anilin mit salpetriger Säure behandelt, zerlegt sich in Phenol, Stickgas und Wasser:



$$C^{12}H^{7}N + HO,NO^{3} = C^{12}H^{6}O^{2} + 2N + 2HO.$$

In salpetersaurer Lösung mit Stickoxyd zusammengebracht liefert das Anilin Nitrophenol $C^{12}H^{5}(NO^{4})O^{2}$.

Wasserfreies Anilin, mit rauchender Salpetersäure tropfenweise vermischt, gibt eine tiefblaue Flüssigkeit, die bei der gelindesten Er-

wärmung ihre Farbe in Gelb verwandelt. Dabei erfolgt eine lebhafte, oft bis zur Explosion gesteigerte Reaction und als Endprodukt erhält man Trinitrophensäure (Pikrinsäure) = $C^{12}H^3(NO^4)^3O^2$.

Die Pikrinsäure färbt gelb und wurde von Guinon-Marnas und Bonnet in Lyon zuerst im Grossen in der Färberei benutzt.

Auch violette, rothe, blaue und grüne Farbstoffe aus Anilin haben in der neuesten Zeit bedeutende Anwendung in der Färberei gefunden, namentlich die folgenden:

Anilinviolett (Anilinpurpur, Anileïn, Tyrischer Purpur, Mauve dye, Malvenfarbe, Phenameïn, Indisin), entdeckt von Perkin 1856, entsteht nach demselben bei Einwirkung von zweifach chromsaurem Kali auf schwefelsaures Anilin; nach Williams bei Behandlung des letzteren mit übermangansaurem Kali; nach Depouilly und Lauth bei Einwirkung von Chlorkalk auf ein Anilinsalz; Smith lässt Chlorwasser oder rothes Blutlaugensalz auf Anilinsalz wirken, um das Violett zu erhalten; Kay Manganhyperoxyd; Gratrix salpetersaures Kupferoxyd; Dale und Caro Kupferchlorid.

Bei Einwirkung dieser oxydirenden Mittel auf Anilin entsteht ein harzartiger Niederschlag, der durch Behandlung mit Wasser und C^2S^4 gereinigt wird. Bei Verdunstung seiner weingeistigen Lösung hinterbleibt das Anilinviolett als metallisch glänzende grünliche Blättchen. Nach Perkin ist die Basis des Anilinpurpurs das Mauveïn = $C^{54}H^{24}O^4$. A. Scheurer-Kertner gibt dem Anilinviolett die Formel $C^{40}H^{14}N^3$.

Das Anilinviolett widersteht dem Lichte sehr gut und dient zum Färben von Seide, Wolle und Baumwolle. Es löst sich in Weingeist und Holzgeist (zu Violettliquor) und in Säuren.

Violin, entdeckt von Price, entsteht bei Einwirkung von 1 Aequivalent Bleihyperoxyd auf 1 Aeq. Anilin.

Roseïn, entdeckt von Greville Williams, bildet sich nach Price bei Behandlung von 1 Aeq. schwefels. Anilin mit 2 Aeq. Bleihyperoxyd.

Anilinroth, Azaleïn, Fuchsin oder Magentaroth (uneigentlich Roseïn genannt) wurde zuerst von Natanson, später von A. W. Hofmann beobachtet; Verguin wandte es zuerst als Farbmaterial an und lehrte dessen Darstellung im Grossen. Es entsteht bei Einwirkung von Zinnchlorid (Spiritus fumans Libavii) auf Toluidin-haltiges Anilin. Bechamp, der das Fuchsin durch Behandlung des Anilins mit salpetersaurem Quecksilberoxydul darstellte, fand für dasselbe die Formel $C^{24}H^{12}N^2O^2 = 2C^{12}H^7N + 4O - 2HO$. Das salzsaure Fuchsin = $C^{24}H^{12}N^2O^2,HCl$, das Platindoppelsalz = $C^{24}H^{12}N^2O^2$, HCl, $PtCl^2$.

Nach Hofmann ist das Anilinroth als das salzsaure oder essigsaure Salz der farblosen Basis Rosanilin $C^{40}H^{19}N^3 + 2HO$ zu betrachten, welche durch H^3N aus der siedenden wässrigen Lösung des Farbstoffs in weissen nadelförmigen Krystallen erhalten wird, die sich in Aether nicht, in siedendem Wasser nur wenig, aber leichter in Alkohol lösen, bei'm Erhitzen üqer 130° C. sich zersetzen und an der Luft sich rasch röthen.

Das einfach salzsaure Rosanilin = $C^{40}H^{19}N^3,HCl$ bildet grün metallisch glänzende Krystalle und gibt purpurrothe Lösungen.

Das dreifach salzsaure Rosanilin = $C^{40}H^{19}N^3,3HCl$ ist gelblichbraun und gibt ebenso gefärbte Lösungen, die durch Wasser oder durch Erhitzung auf 100° C. unter HCl-Verlust in einfach salzsaures Rosanilin umgewandelt werden.

Mit nascirendem Wasserstoff behandelt, gibt das Rosanilin die Basis Leukanilin $C^{40}H^{21}N^3$, deren Salze farblos sind.

Das Anilinroth erhält man durch Erhitzen von Anilin mit $SnCl^2$,HgCl oder AsO^5 auf 180° C. Das Produkt wird mit Wasser ausgelaugt, der Auszug durch NaCl gefällt, der Niederschlag in Weingeist gelöst und die Lösung zum Krystallisiren gebracht. Die erhaltenen Krystalle besitzen die glänzend grüne Farbe der Canthariденflügeldecken und lösen sich in Wasser und Weingeist mit Purpurfarbe.

Anilinblau, Pariser Blau (Bleu de Paris), entdeckt von Girard, de Lair, Persoz, de Luynes und Salvétat, entsteht bei'm Erhitzen von Fuchsin mit Anilin auf 150° bis 160° C. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist. Alkalien heben die Farbe auf, Säuren stellen dieselbe wieder her. Es ist nach A. W. Hofmann das salzsaure Salz des farblosen Triphenyl-Rosanilins = $C^{40}H^{16}(C^{12}H^5)^3N^3$,HCl.

Anilingrün, auch Emeraldin genannt.

Anilingelb, (Nitrosophenylin = $C^{12}H^6N^2O^2$, Dinitranilin = $C^{12}H^5(NO^4)^2N$, Nitrophenylendiamin und Pikrinsäure).

Rosolsäure, 1834 von Runge im Steinkohlentheer entdeckt, wurde vor Kurzem im Grossen dargestellt und zum Bedrucken von Mousselin angewendet (rosolsaure Talkerde durch Albumin fixirt). Perkin und Duppa fanden, dass bei'm Erhitzen von Phenylsäure mit Bromessigsäure auf 120° C. die Rosolsäure und Brunolsäure Runge's erhalten werden (Brunolsäure findet sich ebenfalls im Steinkohlentheer).

Zur Bereitung der Anilinfarben dient gewöhnlich das rohe Gemisch der Basen aus Steinkohlentheeröl (Anilin, Toluidin, Xylidin und Cumidin).

Auch das Leukolin, welches sich neben Lepidin, Cryptidin und anderen Basen im Steinkohlentheer findet und das aus Cinchonin durch Destillation mit Aetzalkalien reichlich erhaltene Chinolin, liefern bei ähnlicher Behandlung wie Anilin violette, blaue und grüne Farbstoffe (Greville Williams).

Das vor Kurzem von Guinon-Marnas und Bonnet in Lyon in den Handel gebrachte schön blaue Azaleïn soll ebenfalls aus Steinkohlentheer gewonnen werden. Aus dem Naphthalin lassen sich rothe und braune Farbstoffe darstellen.

Das Anilin gibt mit Chlor, Brom und Jod, ferner mit Chlormethyl, Chloräthyl, Chloramyl und mit Salpetersäure behandelt, mannigfaltige Substitutionsprodukte, unter denen Mono- und Dichloranilin, Mono- und Dibromanilin, Mononitroanilin und Jodanilin schwach basisch, Methyl-, Aethyl- und Amylanilin stärker basisch und die Ammoniumoxydbasen, wie das langnamige Methyl-Aethyl-Amyl-Phenylammoniumoxyd-Hydrat $(C^2H^3,C^4H^5,C^{10}H^{11},C^{12}H^5)$NO,HO) sehr stark basisch sind, während Dinitroanilin, Trichloranilin und Tribromanilin sich indifferent gegen Säuren und Basen verhalten.

Merkwürdige gepaarte Verbindungen gibt das Anilin mit dem Cyan, welches ohne H zu substituiren sich mit dem Anilin zu Cyananilin vereinigt. Das durch Einwirkung des Chlorcyans auf Anilin entstehende Melanilin = $C^{12}H^7N,C^{12}H^6(C^2N)N$ = $C^{26}H^{13}N^3$ gibt mit Cyan das Dicyanmelanilin = $C^{26}H^{13}N^3(C^2N)^2$ und mit Chlor, Brom, Jod und NO^4 die Substitutionsprodukte Dichlor-, Dibrom-, Dijod- und Dinitromelanilin, letzteres = $C^{26}H^{11}(NO^4)^2N^3$ = $C^{12}H^7N,C^{12}H^4(C^2N,2NO^4)N$.

Oxyphensäure oder Pyrocatechin.

Syn.: Brenzcatechusäure, Pyrocatechusäure, Brenzcatechin.

Formel = $C^{12}H^6O^4$ = $2HO,C^{12}H^4O^2$. Aequivalent = 102.

Entdeckt von Hugo Reinsch (Buchners Repertorium 1839, Bd. 18, S. 49), H. Wackenroder (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1841, Bd. 37, S. 309) und C. Zwenger (a. a. O. S. 327), der die Formel desselben ermittelte.

Vorkommen und Bildung. Sie findet sich in den wässrigen und öligen Produkten der trocknen Destillation des Holzes (nicht in denen der Steinkohlen, deren H^3N die Oxyphensäure zerstören würde), des Catechu, der Catechusäure, des bengal. und malabar. Kino (welches letztere kleine Mengen fertig gebildeten Brenzcatechins enthält) und der eisengrünenden Gerbstoffe der Wurzeln von Polygonum Bistorta, Tormentilla und Ratanhia. Hlasiwetz und Barth erhielten beim Schmelzen von 1 Pfunde Aenzoëharz mit Aetzkali 3 Gramme Brenzcatechin.

Gewinnung. Aus dem malabar. Kino durch Ausziehung desselben mit Aether; oder durch Fällung des wässrigen Auszugs desselben mit Bleizucker, Zerlegung desNiederschlags durch HS, Eindampfen der Lösung und Ausziehen des Rückstandes mit Aether.

Durch trockne Destillation des Kino erhält man ein nach Kreosot riechendes Destillat; nach Entfernung des brenzlichen Oels dunstet man die wässrige Flüssigkeit ein, löst den Rückstand wieder in Wasser, um die abgeschiedenen schwarzen Häute zu entfernen, concentrirt das Filtrat und lässt erkalten, wo dasselbe zu einer schwarzen Krystallmasse erstarrt. Die ausgepressten Krystalle reinigt man durch Sublimation, Pressen zwischen Fliesspapier etc.

Auch aus Catechu und Gambir erhält man so Pyrocatechin.

Gelbholzextract, der trocknen Destillation unterworfen, gibt ein H^3N-haltiges Destillat, das man mit Bleizucker fällt; den gewaschenen Niederschlag zerlegt man unter HO durch HS, verdunstet das Filtrat und sublimirt die erhaltenen Krystalle (Zwenger und Eisfeldt).

Den Holzessig schüttelt man mit Aether, hebt diesen ab, destillirt ihn im Wasserbade, schüttelt den Rückstand mit gesättigter NaCl-lösung, entfernt den abgeschiedenen Theer, schüttelt die NaCl-lösung, welche die Oxyphensäure enthält, mit Aether, verdunstet die abgehobene Aetherlösung und reinigt die hinterbleibende Oxyphensäure durch Sublimation im Kohlensäurestrome M. Buchner).

Eigenschaften. Die Oxyphensäure bildet federartig gruppirte farblose glänzende dünne Blättchen oder rhombische Prismen. Schmilzt zwischen 111° und 112° C. und erstarrt wieder krystallinisch. Verdunstet langsam bei gewöhnlicher Temperatur. Bei'm Sublimiren erhält man selbst bei der grössten Vorsicht stets etwas kohligen Rückstand und das geschmolzen gewesene Pyrocatechin erscheint gelblich. Es brennt mit leuchtender Flamme. Schmeckt brennend, bitterlich und zusammenziehend (Buchner); es ist ohne Geschmack, aber von angenehmem Geruch (Eisfeldt). Seine wässrige Lösung reagirt nicht sauer. Reine und kohlensaure Alkalien färben das Pyrocatechin rasch gelb, grün, zuletzt schwarz, wobei dasselbe Sauerstoff absorbirt. Eisenvitriol und Eisenchlorid färben die Lösung grün und bewirken dann schwarze Fällung; H^3N färbt das Gemisch dunkelroth, ohne Fe^2O^3 zu fällen. Essigsaures Kupferoxyd gibt braune Färbung, dann schwarze Fällung, rasch bei H^3N-zusatz. Aus AgO,NO^5, ebenso aus $AuCl^3$ und $PtCl^2$ werden durch Pyrocatechin die Metalle reducirt.

Chlorkalk färbt Pyrocatechinlösung erst grün, dann bildet er darin einen schwarzen Niederschlag. Salpetersäure oxydirt das Brenzcatechin zu Oxalsäure.

Oxypikrinsäure oder Styphninsäure.

Formel. $C^{12}H^{3}(NO^{4})^{3}O^{4} = 2HO,C^{12}H(NO^{4})^{3}O^{2}$. Aequivalent = 245.

Entdeckt 1846 von O. L. und von Erdmann, Will und Böttger.

Entsteht bei Einwirkung einer Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. auf Ammoniacum, Galbanum, Sagapenum und Asafoetida, auf die wässrigen Extracte des Fernambuck-, Gelb- und Santelholzes, auf Indischgelb (Purrée) und die Euxanthinsäure $C^{42}H^{18}O^{22}$ desselben. Asafoetida gibt 3 Proc., Fernambuckextract bis 18,5 Proc. Styphninsäure.

Eigenschaften. Gelblichweisse hexagonale Prismen, von adstringirendem Geschmack, leicht schmelzbar. Löslich in 104 Th. Wasser bei 25° C. und in 88 Th. Wasser bei 62° C. Leichtlöslich in Alkohol und Aether. Die blassgelbe Lösung röthet Lacmus und färbt die Haut dauernd gelb.

Die Styphninsäure verpufft bei'm Erhitzen nur schwach; ihre Salze hingegen verpuffen noch heftiger als die der Pikrinsäure.

Durch Königswasser wird sie zu Oxalsäure oxydirt.

Styphninsaures Kali.

a) $KO,C^{12}H^{2}(NO^{4})^{3}O^{3} + 2HO$, hellgelbe Nadeln.

b) $2KO,C^{12}H^{2}(NO^{4})^{3}O^{3}$, orangegelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich, namentlich in alkalischem Wasser.

Die Salze der Styphninsäure mit $H^{4}NO$, NaO, CaO, MgO, FeO und ZnO sind leicht löslich, die des BaO und PbO sehr schwer löslich in Wasser und sämmtlich gelb gefärbt.

Styphninsaures Bleioxyd = $4PbO,C^{12}H^{2}(NO^{4})^{3}O^{3} + 2HO$ explodirt heftig, schon bei starkem Druck. Ebenso das hellgrüne CuO-Salz, das sich mit dunkelbrauner Farbe in Wasser löst; es bildet mit den KO- und $H^{4}NO$-Salzen Doppelsalze.

Styphninsaures Silberoxyd = $2AgO,C^{12}H^{2}(NO^{4})^{3}O^{3} + HO$ hellgelbe plattgedrückte Nadeln, deren wässrige Lösung bei'm Kochen metall. Ag fallen lässt.

Umbelliferon.

Formel = $C^{12}H^{4}O^{4}$. Aeq. = 108. Isomer mit Chinon. (Ueber diese siehe bei Chinasäure.)

Zwenger entdeckte es unter den Produkten der trocknen Destillation des Weingeistextracts der Rinde von Daphne Mezereum. Von dem dasselbe begleitenden Daphnetin trennte er es durch Bleizucker, der das letztere fällt, aber nicht das Umbelliferon. Sommer erhielt es durch Destillation der Harze von Rad. Angelicae, Imperatoriae, Levistici, Meu und Sumbul, sowie der Asafoetida, des Galbanum, Opoponax und Sagapenum (nicht aus Resina Ammoniaci). Asafoetida lieferte 0,28 Proc., Galbanum 0,83 Proc. Umbelliferon.

Eigenschaften. Farblose rhombische Prismen, geschmacklos, neutral. Bei'm Erwärmen verbreitet es einen dem Cumarin, der Weichselrinde und dem Zimmtöl ähnlichen Geruch. Schmilzt erst bei 240° C. und sublimirt unzersetzt. Wenig löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung, bei durchfallendem Lichte farblos, zeigt

im reflectirten Lichte prächtig blauen Schiller, der durch Alkalien erhöht, aber durch Säuren aufgehoben wird. Bleiessig fällt die Lösung weiss. Aus der Lösung des AgO,NO^5 reducirt es in der Wärme rasch metall. Silber.

Collinsäure.

Formel = $C^{12}H^4O^4$. Aeq. = 108.

Von Fröhde (1860) unter den flüchtigen Produkten der Einwirkung der CrO^3 auf Leim oder Eiweiss entdeckt. Der hierbei neben Nitrilen, Blausäure und Bittermandelöl auftretende, nach Zimmtöl riechende Aldehyd der Collinsäure (ein dickflüssiges röthlichgelbes, rectificirt farbloses Oel) gibt mit Kali gekocht Collinsäure, die durch HCl frei gemacht, bei'm Schütteln mit Aether von diesem aufgenommen wird. Die Collinsäure schmilzt bei 97° C, erstarrt bei 94° C., sublimirt bei starker Hitze, schmeckt sauer und stechend. Ihr Silbersalz = $AgO,C^{12}H^3O^3$.

Cresol.

Syn.: Cresyloxydhydrat, Kressylalkohol, Kressylsäure.

Formel = $C^{14}H^8O^2$. Aeq. = 108.

Findet sich nach Williamson und Fairlie in denjenigen Portionen des Phenols aus Steinkohlentheeröl, welche zwischen 200° und 220° C. überdestilliren; es wird durch wiederholte fractionirte Destillationen gereinigt.

Eigenschaften. Farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, bei 203° C. siedend, sonst dem Phenol sehr ähnlich; von diesem unterscheidet es sich noch durch seine Unlöslichkeit in wässrigem Ammoniak. Mit HO,SO^3 vermischt, färbt es sich rosenroth und bildet Cresolschwefelsäure.

Trinitrocresolsaures Kali = $KO,C^{14}H^4(NO^4)^3O$ bildet orangerothe Nadeln, leichter im HO löslich als pikrinsaures Kali.

Bei gewöhnlicher Temperatur mit concentrirter Salpetersäure zusammengebracht, explodirt das Cresol.

Taurylsäure.

Formel = $C^{14}H^8O^2$. Aeq. = 108.

Von Städeler aus dem Harne der Kühe, Pferde und des Menschen, worin sie von Phenol begleitet wird, abgeschieden. Ein Oel von 195° C. Siedepunkt, leicht löslich in Kalilauge. Gibt mit SO^3 eine in weissen Dendriten krystallisirende Verbindung.

Buchentheerkreosot.

Das ursprüngliche, ächte Kreosot.

Entdeckt 1832 von Reichenbach, später von Ettling, Gorup-Besanez, Deville, Völkel, Hlasiwetz und Barth untersucht.

Vorkommen. Im Buchenholztheer zu 20—25 Procent; im Holzessig der Buche nur zu 1½ Procent.

Abscheidung nach Reichenbach. Der Buchenholzessig wird etwas erwärmt, mit Glaubersalz gesättigt und das hierdurch ausgeschiedene Oel abgehoben. Dieses Oel wird mit dem Buchenholztheer zusammen auf Kreosot verarbeitet, indem man beide destillirt, bis gegen 54 Proc. übergegangen sind. Das Destillat trennt sich in 3 Schichten, von denen die unterste reich an Kreosot ist, während die mittlere aus saurem Wasser, die oberste aus sogenanntem Eupion besteht. Sollten sich diese Schichten nicht bilden, so wird das Destillat rectificirt; so lange das Uebergehende auf Wasser schwimmt, enthält es Eupion, sobald es darin untersinkt, enthält es Kreosot und wird nun für sich aufgefangen. Zuletzt erscheinen graue Dämpfe von Paraffin und hier unterbricht man die Destillation. Das im Wasser untersinkende ölige Destillat wird noch warm mit so viel kohlensaurem Kali vermischt, bis ein weiterer Zusatz desselben kein Brausen mehr bewirkt, nach dem Erkalten das Oel abgehoben und vorsichtig destillirt. Das zuerst übergehende auf Wasser schwimmende eupionhaltige Oel wird für sich aufgefangen, ebenso das später kommende, im Wasser untersinkende kreosothaltige Oel. Man darf dabei nicht bis zur Trockne destilliren. Durch Schütteln mit verdünnter Phosphorsäure entfernt man aus dem letzteren das Ammoniak, wäscht mit Wasser und rectificirt über verdünnte PO^5.

Das Destillat wird mit Kalilauge von 1,12 spec. Gew. behandelt, worin sich das Kreosot löst; das ungelöst bleibende Eupion wird entfernt.

Die alkalische Kreosotlösung wird langsam zum Sieden erhitzt und langsam wieder erkalten gelassen, wobei sie Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und sich durch Oxydation fremder Beimengungen bräunt. Durch verdünnte Schwefelsäure wird das Kreosot abgeschieden, mit Wasser gewaschen, von Neuem in Kalilauge gelöst, daraus wieder durch SO^3 gefällt und dieses Verfahren so oft wiederholt, als sich das Kreosot durch Kalilauge noch bräunt. Nach der letzten Ausscheidung durch verdünnte SO^3 wird das Kreosot mit Wasser gewaschen, bis dieses Lacmus nicht mehr röthet, dann über wenig Kalihydrat destillirt. Man unterbricht die Destillation, sobald der Retortenrückstand sich zu färben beginnt. Das anfangs übergehende Kreosot ist noch wasserhaltig, das später übergehende ist rein.

Eigenschaften des Kreosots nach Reichenbach.

Klare farblose, ölig-dickfliessende, völlig neutrale Flüssigkeit von durchdringend unangenehmem Geruch nach Rauch, von beissendem Geschmack, die Zunge ätzend; nach Vermischung mit dem Speichel hintennach süsslich schmeckend. Bricht das Licht ebenso stark wie C^2S^4. Spec. Gew. 1,037 bei 20° C. Siedet bei 203° C. Ohne Docht schwer entzündlich; brennt angezündet mit russender Flamme. Löst $^1/_{10}$ Wasser. 100 Theile kaltes Wasser lösen 1,25 Theile Kreosot, 100 Th. siedendes Wasser lösen 4,5 Th. desselben. Mit Alkohol, Aether, Eisessig und C^2S^4 in jedem Verhältniss mischbar. Kalte verdünnte Essigsäure löst 6, warme gegen 10 Procent Kreosot. Kalilauge löst das Kreosot und bei Concentration scheiden sich perlglänzende Blättchen von Kreosot-Kali ab. Ebenso Natronlauge, welche Kreosot-Natron bildet. Ammoniak löst ebenfalls Kreosot auf.

Die alkalischen Kreosotlösungen saugen allmälig Sauerstoff aus der Luft auf und färben sich unter Zerstörung des Kreosots gelb.

Aus frischen alkalischen Kreosotlösungen fällt verd. SO^3 unverändertes Kreosot. Conc. SO^3 färbt sich mit Kreosot roth, rothbraun, in der Wärme schwarz. Kreosot löst das durch Einwirkung von Kalium auf dasselbe gebildete KO,HO auf.

Es löst S, P, CuO, CaCl, Campher, Harze, Pikrinsäure, Fette, Alkaloide, Farbstoffe, z. B. Indigo, aber nicht Cautschuc. Es coagulirt Eiweiss.

Fleisch, mit wenig Kreosotwasser benetzt, fault nicht mehr, sondern trocknet allmälig ein (τὸ κρέας, gen. contr. κρέως, Fleisch und σώζω sich erhalte, conservire). Bei Geschwüren und Knochenfrass zeigt es sich sehr heilkräftig. Lebende Pflanzen werden durch Kreosotwasser rasch getödtet.

An der Luft verändert sich das reine Kreosot nicht. Durch Halogene, Mangansäure, Fe^2O^3-salze, $AuCl^3$, $PtCl^2$ wird es verharzt. NO^5 oxydirt dasselbe mit explosionartiger Heftigkeit.

Prüfung des Kreosots nach Reichenbach.

Wasser setzt sich bei'm Erhitzen des feuchten Kreosots als Hauch im oberen Theile der Proberöhre ab.

Weingeist vermindert auffallend das specifische Gewicht des Kreosots.

Mit 6 Th. Mandelöl gemischt bleibt weingeisthaltiges Kreosot auch bei 20—30° C. noch trübe.

Freie Säure, z. B. Essigsäure, erkennt man an der Röthung des Lacmuspapiers.

Ammoniakhaltiges Kreosot gibt mit Wasser eine Lösung, die sich durch Bleizuckerlösung trübt.

Leicht oxydirbares Oel. 1 Theil Kreosot muss sich in 3 Theilen Kalilauge (aus 1 Theil KO,HO und 2 Theilen HO bereitet) klar und farblos auflösen und darf sich erst mit der Zeit bräunen. Entsteht alsbald eine Bräunung, so enthält das Kreosot leicht oxydirbares Oel.

Schwefelsaures Eisenoxyd muss das Kreosot nur rothbraun fällen, nicht schwarzbraun.

Eupiongehalt gibt sich bei'm Lösen des Kreosots in Kalilauge und bei'm Verdünnen der Lösung mit Wasser durch die Ausscheidung eines leichten Oeles zu erkennen.

Picamar ertheilt dem Kreosot Bitterkeit.

Kapnomor benimmt ihm seine Schärfe.

Zuweilen enthält das Kreosot einen brechenerregenden Stoff als Verunreinigung (Reichenbach).

Das Reichenbach'sche Kreosot ist das von der Pharm. bor. ed. VII. allein aufgenommene Präparat. Die hannövr. Pharm. v. 1861 hat ausser demselben auch die aus dem Steinkohlentheer gewonnene Carbolsäure oder Phenylsäure als Kreosotum aufgenommen, weil das Reichenbach'sche Kreosot aus Buchenholztheer seit längerer Zeit im Handel gänzlich verschwunden sei.

Anwendung. Gewöhnlich in wässriger Lösung, als Aqua Kreosoti oder Kreosotum solutum, äusserlich. Wegen heftiger Wirkung ist das Kreosot mit Vorsicht zu gebrauchen und vorsichtig aufzubewahren.

Ueber die Constitution des Buchentheerkreosots ist man noch nicht im Klaren.

Völkel stellte eine Bleioxydverbindung desselben = $3PbO,C^{24}H^{13}O^{4}$ dar. Sein Kreosot war farblos und blieb es auch bei'm Aufbewahren, zeigte 1,076 spec. Gew. bei 15°,5 C., einen Siedepunkt zwischen 202° und 205° C. und löste sich vollständig und leicht in gewöhnlicher Essigsäure und verdünnter Kalilauge.

Von Gorup-Besanez' Kreosot (nicht mit KO,HO gereinigt) entsprach der Formel $C^{26}H^{16}O^{4}$, reducirte Silber aus Silbersalzen, wurde durch oxydirende Mittel leicht verharzt und durch andauernde Behandlung mit Kalilauge verändert, so dass Produkte von den Formeln $C^{24}H^{15}O^{4}$ und $C^{24}H^{15}O^{4} + C^{24}H^{14}O^{5}$ entstanden.

Hlasiwetz schied aus dem Kreosot von Reichenbach ein saures Oel, das Kreosol = $C^{16}H^{10}O^{4}$ ab und änderte die Ansicht, dass dasselbe mit

einem basischen Oele (einem noch nicht isolirten Aether) vereinigt, das Kreosot bilden möge.

Kreosol.

Formel = $C^{16}H^{10}O^{4}$. Aeq. = 138.

Entdeckt von 1858 Hlasiwetz.

Darstellung. Man löst nach und nach Kalium in wasserfreiem Buchentheerkreosot in einem mit H-gas gefüllten Kolben bei 90° C. auf und lässt bei völlig abgehaltener atmosphärischer Luft die noch warme Lösung in gut abgekühlten wasserfreien Aether fliessen. Aus der dunkelgoldgelben Lösung krystallisirt Kreosolkali, welches man rasch auspresst, mit absolutem Aether wäscht und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Durch verd. SO^{3} scheidet man daraus das Kreosol, wäscht es mit Wasser und destillirt es in einer H-gas-Atmosphäre.

Eigenschaften. Ein völlig farbloses, stark lichtbrechendes Oel von der Consistenz des Kreosots, aber im Geruch davon durchaus verschieden; in der Verdünnung riecht es sehr angenehm, der Vanille und dem Perubalsam ähnlich. Schmeckt brennend aromatisch. In der Kälte wird es nicht fest. Spec. Gew. 1,0894 bei 13° C. Siedet bei 219° C.

Im Wasser nicht löslicher als Kreosot; mischbar mit Alkohol, Aether, Eisessig, alkalischen Laugen, Anilin. Färbt sich bei'm Aufbewahren gelblich und zersetzt sich bei'm Umdestilliren in lufthaltigen Gefässen. Reducirt aus Silbersalzen bei'm Erwärmen metallisches Silber, verbindet sich aber nicht mit sauren schwefligsauren Alkalien.

In Alkohol gelöst, mit weingeistiger Lösung des $Fe^{2}Cl^{3}$ versetzt, gibt es eine prachtvoll grüne Mischung (Kreosot verhält sich ähnlich); Kreosolwasser coagulirt Eiweisslösung.

Kreosolkali = $KO,C^{16}H^{9}O^{3} + 4HO$. Weisse Nadeln, deren concentrirte wässrige Lösung die Salze des BaO, CaO, MgO, ZnO weiss fällt; die Niederschläge lösen sich wieder in Wasser. Bleizucker gibt volum. weissen Niederschlag, Eisenchlorid rothbraune, bald violett werdende Fällung, HgCl rothen Niederschlag und aus AgO,NO^{5} wird augenblicklich Ag reducirt.

$KO,C^{16}H^{9}O^{3} + C^{16}H^{10}O^{4} + 2HO$. Weisse Schuppen, geruchlos, im Wasser zu alkalisch reagirender Flüssigkeit löslich.

Das Kreosol $C^{16}H^{10}O^{4}$ bildet mit dem ähnlichen Guajacol $C^{14}H^{8}O^{4}$ und dem Furfurol $C^{10}H^{4}O^{4}$ eine homologe Reihe (Hlasiwetz).

Kapnomor

(von καπνος, Rauch und μοῖρα, Antheil).

Entdeckt von Reichenbach, später von Völkel untersucht. Entwickelt sich bei'm Kochen des rohen Buchentheerkreosots mit Kalilauge.

Farbloses, eigenthümlich riechendes Oel von 0,995 spec. Gew. bei 15°,5 C. und bei 208° C. siedend. Für sich in Kalilauge unlöslich, durch Vermittelung von Kreosot wird es darin löslich. Gibt mit HO,SO^{3} eine purpurrothe Lösung. Völkel ertheilte ihm die Formel $C^{20}H^{11}O^{2}$. Setzt man nach H. Ludwig's Berechnung dafür $C^{20}H^{12}O^{2}$, so könnte Reichenbach's Kreosot eine Verbindung des Kreosols mit Kapnomor sein, nämlich $C^{20}H^{12}O^{2} + 2C^{16}H^{10}O^{4} - 2HO = C^{52}H^{30}O^{8}$. Diese Formel verlangt C = 76,8, H = 7,4 und O = 15,8, während Ettlings Analyse des Kreosots ergab C = 75,7, H = 7,8 und O = 16,5 Proc. (Gorup-Besanez' Kreosot — $C^{26}H^{16}O^{4}$ — $\frac{1}{2}$ $C^{52}H^{32}O^{8}$; vergl. S. 334).



Eupion = $C^{10}H^{12}$.

Entdeckt von Reichenbach, analysirt von Hess. Begleitet das Kreosot im Buchenholztheer. Am leichtesten rein zu erhalten aus den Destillationsprodukten des Rüböls. Dünne Flüssigkeit von angenehmem Blumengeruch. Geschmacklos; verursacht nur Gefühl von Kälte auf der Zunge. Neutral, unlöslich in Wasser und Alkalien; mischbar in allen Verhältnissen mit Alkohol. Spec. Gew. 0,655 bei 20° C. Siedet bei 47° C.

Isomer (vielleicht identisch) mit Amylwasserstoff.

Guajacöle.

Unterwirft man die Produkte der trockenen Destillation des Guajakharzes (dessen Guajacharzsäure = $C^{40}H^{26}O^{4}$) einer Rectification, so destillirt zuerst mit Wasser das spec. leichte flüchtige Guajacen (oder Guajol) = $C^{10}H^{8}O^{2}$, darauf folgt ein Oelgemenge von der Consistenz und dem Lichtbrechungsvermögen des Kreosots, bestehend aus Kreosol $C^{16}H^{10}O^{4}$ und Guajacol $C^{14}H^{8}O^{4}$ und zuletzt das krystallinische Pyroguajacin $C^{38}H^{22}O^{6}$ (Hlasiwetz).



Guajacen oder Guajol = $C^{10}H^{8}O^{2}$. Aeq. = 84.

Wird durch Destillation über CaO von Guajacol gereinigt.

Wasserklares, farbloses, sehr bewegliches, stark lichtbrechendes Oel, von starkem bittermandelartigen, süsslichen Geruch, brennend aromatischem Geschmack und eingeathmet von betäubender Wirkung. Spec. Gew. = 0,871 bei 15° C. Siedet bei 118° C.

Unlöslich in Ammoniak.

Färbt sich nicht mit weingeistiger $Fe^{2}Cl^{3}$-lösung.

Kalilauge von 1,25 spec. Gew. färbt es erst bei'm Kochen gelb.

Auf gepulvertes KO,HO gebracht, bräunt es sich und nimmt Pfefferminzgeruch an.

Verbindet sich nicht mit 2fach schwefligsauren Alkalien.

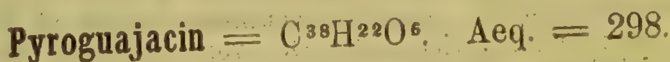
Durch CrO^{3} wird es zu Essigsäure, durch NO^{5} zu Oxalsäure oxydirt (Angelicasäure bildet sich dabei nicht). Hlasiwetz und von Gilm.



Guajacol = $C^{14}H^{8}O^{4}$ (Hlasiwetz). Aeq. = 124.

Frisch destillirt farblos, von reinstem, angenehmsten Geruch (nicht kreosotartig). Spec. Gew. 1,125 bei 16° C. Siedet zwischen 203° und 205° C. Wenig löslich in Wasser, neutral. Leicht löslich in Essigsäure, wie in Kalilauge.

Mit concentrirter KO-lauge erstarrt es zu weisser amorpher Masse (Völkel).



Pyroguajacin = $C^{38}H^{22}O^{6}$. Aeq. = 298.

Irisirende Blättchen, geruch- und geschmacklos. Schmilzt bei etwa 183° C. und sublimirt unzersetzt. Die alkohol. Lösung wird durch $Fe^{2}Cl^{3}$ grün gefärbt. Mit verdünnter SO^{3} in einer Proberöhre eingekocht, färbt sich das Gemisch schön violett (Hlasiwetz und Nachbauer).

Früher war das durch trockene Destillation des Guajacholzes gewonnene empyreumatische Oel als Oleum Ligni sancti (Franzosenholzöl) officinell.

Xylol und Xylenol.

Xylol $= C^{16}H^{10}$. Aeq. $= 106$. Findet sich im rohen Holzgeist, im Buchenholztheer, im Erdöl von Burmah und im Steinkohlentheeröl. Ein constant bei 139° C. siedendes Oel von 0,8668 spec. Gew. bei 21° C., löslich in rauchender Schwefelsäure. Durch KO,Cr^2O^6 und HO,SO^3 wird das Xylol in Terephtalsäure $C^{16}H^6O^8$ übergeführt (Beilstein und Wahlfors).

Nach Hugo Müller siedet das Xylol bei 140° C. und ist identisch mit dem Petrol, welches Bussenius und Eisenstuck aus dem Sehnder Steinöl isoliren. Gibt mit NO^5 behandelt Nitroxylol $C^{16}H^9(NO^4)$, woraus durch H^4NS die Basis Xylidin $C^{16}H^9,H^2N$ darstellbar ist. Letztere ist ölig, reagirt alkalisch, siedet bei 214° C. und verharzt rasch an der Luft. Auch Dinitroxylol und Trinitroxylol lassen sich aus Xylol darstellen.

Xylenol $= C^{16}H^{10}O^2$. Aeq. $= 122$. Von Hlasiwetz durch Erhitzung des phloretinsauren Baryts mit Aetzkalk erhalten. $C^{18}H^{10}O^6$ (Phloretinsäure) $- C^2O^4 = C^{16}H^{10}O^2$. Farbloses, stark lichtbrechendes Oel von brennendem Geschmack und einem an Phenol erinnernden Geruch; es verursacht auf der Haut ein brennendes Gefühl.

Spec. Gew. 1,037 bei 12° C. und noch bei — 18° C. flüssig.

Siedet bei 220° C. Wenig löslich in Wasser. Coagulirt Eiweiss. Liefert mit concentrirter SO^3 Xylenolschwefelsäure, deren Barytsalz in HO löslich ist.

Furfurol, Pyroschleimsäure und Pyrrhol.

Das von Döbereiner (1831) entdeckte, später von Stenhouse, Fownes und Cahours untersuchte Furfurol $C^{10}H^4O^4$ wurde von Fr. Schulze und Schwanert als der Aldehyd der benzoësäureartigen Pyroschleimsäure $C^{10}H^4O^6$ erkannt.

Furfurol.

Formel $= C^{10}H^4O^4$. Aequivalent $= 96$.

Bildet sich neben Ameisensäure bei der Destillation von Stärkemehl, Mehl, Kleien, Leinsamen, Mahagoniholz, Cocosnussschalen etc. mit SO^3, oder HCl oder ZnCl, sowie bei der trockenen Destillation des Holzes, des Zuckers etc.

Stenhouse destillirt 8 Theile Weizenkleien, 5 Theile HO,SO^3 und 10 Theile Wasser, von Babo 3 Theile Kleien mit 1 Theil concentrirter wässriger ZnCl-lösung. Im letzteren Falle geht neben Wasser, Salzsäure und Furfurol zuletzt eine fettige Masse über. Das durch Leinen geseihte Destillat wird mit KO neutralisirt, mit NaCl gesättigt und destillirt. Das nebst Wasser überdestillirte schwere Furfurol wird vom Wasser getrennt, mit CaCl entwässert und für sich rectificirt.

Eigenschaften des Furfurols. Fast farbloses Oel von durchdringendem, zimmt- und bittermandelartigen Geruch, 1,164 spec. Gew. bei 16° C. bei 162° bis 166° C. siedend, in 11 Theilen Wasser von 13° C. und leicht löslich in Alkohol und Aether. Färbt sich an der Luft bald dunkler und wird zuletzt in schwarzen Theer verwandelt. Mit AgO gekocht liefert es Pyroschleimsäure unter Reduction von Silber. Gibt mit zweifach schwefligsauren

Alkalien kryst. Verbindungen. Mit Ammoniak gibt es weisse Nadeln von Furfurolamid $(C^{10}H^4O^2)^3N^2$, die mit Wasser gekocht in Furfurol und H^3N zerfallen, aber mit Kalilauge erwärmt in die Basis Furfurin $C^{30}H^{12}N^2O^6$ (isomer mit Furfurolamid) übergehen. Das Furfurin krystallisirt in weissen, sich rasch grün, braun oder roth färbenden Nadeln, ohne Geruch, von schwach bitterem Geschmack, löslich in 137 Theilen siedenden Wasser.

Pyroschleimsäure oder Brenzschleimsäure.

Formel = $C^{10}H^4O^6$ = $HO,C^{10}H^3O^5$. Aequivalent = 112.

Von Scheele zuerst bemerkt, aber für Benzoësäure gehalten; von Houton de la Billardière 1818 als eigenthümlich erkannt.

Darstellung. Die Produkte der trockenen Destillation der Schleimsäure werden eingedampft, aus dem Rückstand wird die Pyroschleimsäure durch Sublimation geschieden, in wässriger Lösung durch Kohle entfärbt und durch Abdampfen der Lösung krystallisirt.

Eigenschaften. Geruchlose, weisse, glänzende Blättchen von stark saurem Geschmack, Schmelzpunkt 134° C., Erstarrungspunkt 128° C. Schon bei 100° C. beginnen sie in weissen, stechend riechenden Dämpfen sich zu verflüchtigen. Löslich in 26 Theilen kalten und 4 Theilen siedenden Wasser, sehr leicht löslich in Weingeist.

Pyroschleimsaure Alkalien fällen den Bleiessig weiss, das Eisenchlorid citronengelb bis braunroth.

Pyrrhol.

Formel = C^8H^5N. Aeq. = 67.

Entdeckt von Runge. Findet sich nach Schwanert unter den Produkten der trockenen Destillation des schleimsauren Ammoniaks in ziemlich beträchtlicher Menge und schwimmt als Oel auf dem wässrigen Destillate. Man entwässert es durch HO,KO und rectificirt es. Auch im ätherischen Knochenöl ist etwas Pyrrhol vorhanden.

Eigenschaften. Farbloses, schwach basisches Oel, von angenehm ätherischen, chloroformartigen Geruch, heissem und stechenden Geschmack, 1,077 spec. Gew. und 133° C. Siedepunkt. Unlöslich in Wasser, langsam löslich in Säuren. Alkoholische Pyrrhollösung gibt mit HgCl einen weissen Niederschlag = $C^8H^5N + 4HgCl$. Pyrrhol bräunt sich rasch an der Luft. Sein Dampf färbt einen mit HCl befeuchteten Fichtenholzspahn carminroth. Kalte HCl löst das Pyrrhol unverändert, bei'm Erwärmen der Lösung scheidet sich Pyrrholroth = $C^{24}H^{14}N^2O^2$ in orangerothen lockeren Flocken ab, unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien. Pyrrhol mit Fe^2Cl^3 gekocht, wird nach Anderson anfangs grün, zuletzt schwarz.

Bei der trockenen Destillation des schleimsauren Ammoniaks entsteht auch Carbopyrrholamid = $C^{10}H^2O^2,H^4N^2$ (Blättchen bei 176° C. schmelzend). Mit BaO,HO erhitzt, gibt dieses H^3N und Carbopyrrholsäure $C^{10}H^5NO^4$, die beim Kochen mit HCl in C^2O^4 und Pyrrhol zerfällt, das dann weiter in Pyrrholroth verwandelt wird. $C^{10}H^5NO^4 = C^2O^4 + C^8H^5N$.

Fucusol = $C^{10}H^4O^4$ (isomer mit Furfurol) entsteht nach Stenhouse, wenn Fucusarten, Flechten, Moose und Farrnkräuter mit SO^3 oder ZnCl destillirt werden. Es gleicht dem Furfurol, bildet analog demselben ein Fucamid und ein Fucusin, beide = $C^{30}H^{12}N^2O^6$.

Oleum animale foetidum.

Oleum Cornu Cervi. Huile de Corne de Cerf. Oil of Hartshorn. Thiertheer.

Syn.: Stinkendes Thieröl. Knochenöl. Hirschhornöl.

Bildung. Bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger Thiersubstanzen, namentlich der Knochen.

Darstellung. Als Nebenprodukt bei der Gewinnung der Knochenkohle (des Beinschwarzes) gewinnt man Thiertheer und brenzlichölige kohlensaure Ammoniakflüssigkeit, in welcher auch Schwefelammonium und Cyanammonium vorhanden sind. Die Knochen werden zu dieser trockenen Destillation vorher durch Auskochen mit Wasser von Fett befreit und in eisernen Cylindern bei Rothglühhitze erhalten, bis sie völlig verkohlt sind.

Eigenschaften. Das Knochenöl ist eine dicklige, undurchsichtige, dunkelbraune bis schwarze, ölig-theerige Flüssigkeit von durchdringend widerwärtigem, empyreumatischen, alkalischen Geruch und Geschmack, leichter als Wasser, (etwa von 0,97 spec. Gew.), alkalisch reagirend, kaum löslich in Wasser, löslich in Weingeist. Die Dämpfe desselben färben in Folge eines Gehaltes von Pyrrhol C^8H^5N einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenholzspahn dunkelpurpurroth.

An Alkalien gibt das Knochenöl Blausäure und Phenol ab, an Säuren Ammoniak und organische Basen. Bei'm Erhitzen mit einer Säure, besonders rasch bei Anwendung concentrirter Säure, scheidet sich neutrales Oel in orangegelben, harzigen Flocken ab.

Bei der fractionirten Destillation gibt das Thieröl zuerst ammoniakalisches Wasser, worin flüchtige Alkaloide gelöst sind, später erscheint blassgelbes, klares, sehr flüchtiges Oel, welches Petinin $C^8H^{11}N$ (wohl identisch mit Butylamin), Picolin $C^{12}H^7N$ und das ihm isomere Anilin enthält; bei gesteigerter Hitze destillirt ein dickeres dunkelbraunes Oel, worin schwieriger flüchtige Alkaloide sich finden, darauf ein im durchfallenden Lichte rothbraun, im auffallenden

Lichte grün erscheinendes Oel, endlich bei Glühhitze kohlensaures Ammoniak und Wasser, während schwammige Stickstoffkohle in der Retorte zurückbleibt.

Das rohe Knochenöl enthält gegen 0,75 Procent flüchtigere und gegen 2—3 Proc. weniger flüchtige organische Basen.

Ausser den schon genannten flüchtigen Basen sind noch die folgenden Alkaloïde im Thieröl aufgefunden worden: Methylamin C^2H^5N, Aethylamin C^4H^7N, Propylamin C^6H^9N, Butylamin (isomer mit Petinin), Amylamin $C^{10}H^{13}N$ (Basen mit complicirteren Alkoholradicalen fehlen im Thieröl, so z. B. das Caprylamin), Pyridin $C^{10}H^5N$, Lutidin $C^{14}H^9N$ und Collidin $C^{16}H^{11}N$ (Anderson).

Die bituminösen Schiefer von Dorsetshire, reich an fossilen thierischen Resten, liefern nach Greville Williams bei der trockenen Destillation einen Theer, welcher an Schwefelsäure Pyridin $C^{10}H^5N$, Picolin $C^{12}H^7N$, Lutidin $C^{14}H^9N$ und Parvolin $C^{18}H^{13}N$ abgibt. Durch Kalilauge von der Schwefelsäure geschieden und fractionirt destillirt, erscheinen diese Basen als klare, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeiten, von eigenthümlichem, sehr lange haftenden Geruch; die unterhalb 160° C. destillirenden Basen sind leicht löslich in Wasser, die über 160° C. siedenden sind schwer löslich darin. Alle fällen die Kupferoxydsalze, ein Ueberschuss der Basen löst den Niederschlag wieder auf.

Die Platinchloridverbindungen der salzsauren Basen sind um so schwieriger in Wasser löslich, je höher der Kohlenstoffgehalt der Basen (Greville Williams).

Unter den Produkten der trockenen Destillation von drei Kilogrammen Cinchonin $C^{40}H^{24}N^2O^2$, vermochte derselbe Chemiker neben dem als Hauptprodukt auftretenden basischen Chinolin $C^{18}H^7N$ auch noch die flüchtigen öligen Basen Lepidin $C^{20}H^9N$, Collidin $C^{16}H^{11}N$, Lutidin $C^{14}H^9N$, Picolin $C^{12}H^7N$, Pyridin $C^{10}H^5N$ (nur wenig) und Pyrrhol C^8H^5N nachzuweisen.

Es verdient hier Erwähnung, dass die Basen Picolin, Lutidin, Collidin und Parvolin den aus Steinkohlentheerölen künstlich dargestellten Basen Anilin $C^{12}H^7N$, Toluidin $C^{14}H^9N$, Xylidin $C^{16}H^{11}N$ und Cumidin $C^{18}H^{13}N$ isomer sind.

Die aus Steinkohlentheer erhaltenen Basen Leukolin $C^{18}H^7N$, Iridolin $C^{20}H^9N$ und Kryptidin $C^{22}H^{11}N$ sind isomer (nicht identisch), mit den aus Cinchonin entstehenden Basen Chinolin $C^{18}H^7N$, Lepidin $C^{20}H^9N$ und Dispolin $C^{22}H^{11}N$ (Greville Williams 1863).

Letzterer hat auch die der Chinolinreihe angehörenden Basen $C^{26}H^{15}N$ und $C^{28}H^{17}N$ aufgefunden (1863).

Petinin $= C^8H^{11}N$. Aeq. $= 73$. Wohl identisch mit Butylamin (vgl. S. 229). Wasserhell, leichter als Wasser, bei etwa 70°,5 C. siedend, nach Ammoniak und faulen Aepfeln riechend, von heissem und stechenden Geschmack. Bläut Lacmus, sein Dunst gibt mit Salzsäuredunst weisse Nebel. Löst sich in Wasser nach allen Verhältnissen. Ist unter den Basen des Knochenöls die stärkste. Fällt Eisenoxyd und Kupferoxyd aus ihren Salzen. Gibt mit Säuren leicht krystallisirende Salze, die sich sämmtlich in Wasser lösen; concentrirte Kalilauge scheidet das Petinin daraus ölig ab. Das Platindoppelsalz $C^8H^{11}N,HCl + PtCl^2$ krystallisirt aus heissem Wasser in dem Jodblei ähnlichen goldgelben Tafeln. Quecksilberchlorid fällt eine weingeistige Petininlösung

weiss. Wässriger Chlorkalk löst das Petinin farblos, entwickelt aber daraus ein heftig riechendes Zersetzungsprodukt.

Pyridin = $C^{10}H^5N$. Aeq. = 79. Farblose Flüssigkeit von durchdringend stechendem Geruch und 115° C. Siedepunkt. In jedem Verhältniss löslich in Wasser. Färbt sich nicht an der Luft. Seine Salze sind leicht löslich.

Picolin = $C^{12}H^7N$. Aeq. = 93 (Anderson). Das Odorin von Unverdorben. Im Thiertheer und im Steinkohlentheer. Eine Nitrilbasis, während das ihm isomere Anilin eine Amidbasis ist.

Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, von lange anhaftendem, durchdringend ranzigen Geruch, scharfem, brennenden, mit Wasser verdünnt bitteren Geschmack. Verdunstet bei jeder Temperatur. Spec. Gew. 0,955 bei 10° C. Siedet bei 137° C. Wird durch Chlorkalk nicht violett, eben so wenig durch Chromsäure und färbt den Fichtenspahn nicht gelb. Mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol, Aether, äth. und fetten Oelen. Eine starke Basis.

Lutidin = $C^{14}H^9N$. Aeq. = 107. Farblose, stechend aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedet bei etwa 154° C. In Wasser löslich, jedoch nicht in allen Verhältnissen. Bei gelindem Erwärmen der gesättigten wässrigen Lösung scheidet sich Lutidin als Oelschicht ab, die bei'm Erkalten wieder verschwindet.

Die Lutidinsalze sind krystallisirbar und leicht löslich in Wasser.

Collidin = $C^{16}H^{11}N$. Aeq. = 121. Farbloses Oel von 0,944 spec. Gew. bei 0° C., 180° C. Siedepunkt, kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Seine Salze sind zerfliesslich.

Parvolin = $C^{18}H^{13}N$. Aeq. = 135. Flüchtige Basis, über 260° C. siedend. Um hinreichend Material zur Untersuchung der Knochenölbasen zu erhalten, musste Anderson über 1000 Pfd. des stinkenden Thieröls verarbeiten.

Chinolin und Leukolin.

Formel. Beide = $C^{18}H^7N$. Aeq. = 129.

Das Leukolin wurde von Runge 1834 entdeckt; später von Gerhardt, Hofmann und Williams genauer untersucht; letzterer erklärte dasselbe (1863) für isomer mit Chinolin, während Gerhardt und Hofmann es für identisch mit Chinolin gehalten hatten.

Das Chinolin bildet sich bei der Destillation des Chinins, Cinchonins, Chinoïdins und Strychnins mit Kalihydrat, des Berberins mit Kalkhydrat, sowie der Trigensäure und des Thialdins mit Kalihydrat.

Das Leukolin findet sich im schweren Steinkohlentheeröl und wird aus demselben wie das Anilin abgeschieden (siehe bei diesem).

Da das Anilin bei 182° C., das Leukolin bei 238° C. siedet, so gelingt es leicht, beide durch fractionirte Destillation zu scheiden.

Eigenschaften. Das Chinolin ist ein farbloses, dünnflüssiges, etwas nach Bittermandelöl, jedoch unangenehmer riechendes Oel von scharfem und bitteren Geschmack, 1,081 spec. Gew. bei 10° C., noch bei — 20° C. flüssig, constant bei 238° C. siedend. Bräunt sich an der Luft allmälig und verharzt. Chromsäure gibt damit einen gelben kryst. Niederschlag.

Löst sich nur spärlich in kaltem, etwas mehr in warmem Wasser. Löst bei 0° C, ziemlich viel Wasser, scheidet aber davon bei 15° C. wieder unter Trübung aus; es löst sich leicht in Alkohol und in wässrigen Säuren, wobei der Geruch des Chinolins verschwindet, aber saure Reaction bleibt.

Salpetersäure verharzt das Chinolin. Weingeistige Lösung des Chinolins gibt mit Sublimat einen weissen Niederschlag = $C^{18}H^{7}N,2HgCl$.

Das Platindoppelsalz $C^{18}H^{7}N,HCl + PtCl^{2}$ bildet hellorangegelbe Kryställchen, sehr schwer löslich in Aether und Weingeist.

Das Chinolin färbt sich weder durch Chlorkalk, noch färbt es Fichtenholz, coagulirt auch nicht das Eiweiss. Liefert ähnlich dem Anilin violette und blaue Farbstoffe (Williams).

Iridolin und Lepidin, beide = $C^{20}H^{9}N$. Aeq. = 143. Dem Chinolin ähnliche Oele von 1,072 spec. Gew. bei 15° C. und zwischen 252 bis 257° C. (Iridolin, aus Steinkohlentheeröl) oder zwischen 266° bis 271° C. (Lepidin, aus Cinchonin gewonnen) siedend, geben kryst. Salze (Williams).

Bei Einwirkung von Jodamyl auf Lepidin entsteht ein blauer Farbstoff (Chinolinblau oder Cyanin des Handels), welcher nach A. W. Hofmann und Gr. Williams die Formel $C^{60}H^{39}N^{2}J$ besitzt: sie nennen ihn Pelaminjodür.

Dispolin und Kryptidin = $C^{22}H^{11}N$. Aeq. = 157. Letzteres im Steinkohlentheeröl, in den bei 274° C. siedenden Theilen desselben. Das Platindoppelsalz = $C^{22}H^{11}N, HCl,PtCl^{2}$ (Williams).

Rectificirtes Thieröl.

Oleum animale rectificatum. Huile volatile de Corne de Cerf. Rectified oil of Hartshorn.

Darstellung. Stinkendes Thieröl gibt man in eine eiserne Tubulatretorte, so, dass der Hals nicht beschmutzt wird, legt dieselbe in ein Sandbad und erhält sie bei mässiger Wärme, so lange ein dünnflüssiges farbloses Oel destillirt. Dieses wird mit dem vierfachen Volumen Wasser gemischt und einer Rectification unterworfen, so lange ein völlig farbloses Oel übergeht, welches vom mit überdestillirten Wasser getrennt und in kleinen wohlverschlossenen Flaschen aufbewahrt wird.

Eigenschaften. Farbloses bis gelbliches dünnflüssiges Oel, von unangenehmem, durchdringenden Geruch und gewürzhaft scharfem, laugenhaften, hintennach kühlend bitteren Geschmack.

Spec. Gew. 0,845 bei 19° C. (Zeller). Reagirt schwach alkalisch, ist leicht flüchtig, färbt sich bei Luftzutritt schnell, so dass es zuletzt braun wird wie rohes Thieröl. Im Wasser wenig löslich, theilt ihm aber seinen Geschmack mit. Leicht löslich in Weingeist, Aether und Oelen.

Oleum Chaberti. 1 Theil rohes Thieröl wird mit 2 Theilen Terpenthinöl gemischt, 4 bis 6 Tage stehen gelassen und davon ¾ abdestillirt. Das Destillat ist fast farblos, von Geruch nach Thieröl und Terpenthinöl.

Oleum animale Dippelii.

Stinkendes Thieröl wird ohne allen Zusatz destillirt und so oft rectificirt, bis kein schwarzer Rückstand mehr bleibt. Nach Klauer gehören dazu wenigstens 15 Destillationen. Das dann erhaltene Produkt erscheint wasserhell, bricht das Licht stark, besitzt einen lieblichen Zimmtgeruch, feurigen, hinterher süsslichen Geschmack nach Zimmt und Pfeffer und zeigt 0,865 spec. Gew. Färbt sich selbst im Dunkeln bei'm Aufbewahren gelb und entwickelt mit Aetzkali erwärmt Ammoniak (Klauer).

Ueber die chemische Beschaffenheit dieses und des vorigen pharmaceutischen Präparates hat man bis jetzt nur Vermuthungen. Die oben beschriebenen flüchtigen Basen können nur den kleinsten Theil derselben bilden.

Anwendung. Das rohe Thieröl wird als äusserliches, das rectificirte auch als innerliches Mittel angewendet.

Wachsöl und Wachsbutter.

Oleum Cerae. Essence de Cire. Butyrum Cerae.

Für sich der trockenen Destillation unterworfen, liefert das gelbe Wachs ein dickflüssiges, butterartig erstarrendes Oel, welches reich ist an Paraffin und Melen.

Mit Aetzkalk und Sand gemengt und bei hoher Temperatur destillirt, gibt das gelbe Wachs ein dünnflüssiges Oel von 0,750 bis 0,793 spec. Gew., dessen Bestandtheile noch nicht bekannt sind. Vergl. S. 308.

Philosophenöl oder Ziegelsteinöl.

Oleum Philosophorum. Oleum lateritium. Huile de Briques.

Wird durch trockene Destillation von Olivenöl erhalten, mit welchem man Ziegelstückchen oder Lehm getränkt hat; neben säuerlichem Wasser geht ein bräunliches, dickflüssiges Oel über, welches früher unter dem obigen Namen in der Thierheilkunde benutzt wurde. Es enthält Paraffin, Eupion, Kreosot, Acroleïn, Sebacylsäure, Essigsäure und andere flüssige und feste fette Säuren.

Naphtalin.

Syn.: Naphtylwasserstoff, Steinkohlentheercampher.

Formel = $C^{20}H^{8}$ = $C^{20}H^{7},H$ = $C^{16}H^{4},C^{4}H^{4}$. Aeq. = 128.

Geschichtliches. Garden entdeckte es 1820 im Steinkohlentheer.

Bildung. Bei der trockenen Destillation der Steinkohlen, der fetten Oele und Harze; bei der Zersetzung ätherischer Oele, des Camphers, des Weingeists, Aethers, des Aethylens und der Essigsäure in der Glühhitze; bei Einwirkung dunkelroth glühenden Eisens oder Kupfers auf ein Gemenge von Schwefelkohlenstoffdampf und Schwefelwasserstoffgas, oder auf ein Gemenge beider mit Kohlenoxydgas u. s. w.

Darstellung nach Laurent. Steinkohlentheer wird im Kupferkessel so lange gekocht, bis alles Wasser entfernt ist, darauf aus einer Glasretorte bis zur Hälfte abdestillirt. Bei'm Erkalten auf — 10° C. scheidet sich aus dem Destillate reichlich Naphtalin krystallinisch aus. Oder man unterwirft käufliches Steinkohlentheeröl der fractionirten Destillation; aus dem zwischen 170° bis 190° C. Uebergegangenen krystallisirt bei'm Erkalten sehr viel Naphtalin aus, welches man auf einem Filter sammelt, abtropfen lässt und destillirt. Man reinigt die Krystalle durch Waschen mit kaltem und durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist oder (nach Otto) durch Sublimation.

Eigenschaften. Das Naphtalin krystallisirt in Formen des 2- und 1gliedrigen Systems, in glänzenden weissen Schuppen, Tafeln und Säulen von gewürzhaftem Geruch und Geschmack. Schmilzt bei 79°,2 C. Spec. Gew. = 1,048 (Ure) = 1,153 bei 18° C. (Reichenbach); des flüssigen Naphtalins bei'm Schmelzpunkte (bei 79°,2 C.) und Wasser von 0° C. als Einheit genommen = 0,9778 (H. Kopp).

Das geschmolzene Naphtalin erscheint als farbloses Oel, welches bei'm Erkalten krystallinisch blätterig erstarrt. Verdunstet schon bei niederer Temperatur, sublimirt für sich erhitzt in glänzenden Blättchen, ohne vorher zu schmelzen. In einen glühenden Tiegel geworfen, verflüchtigt es sich unzersetzt und sein Dampf verdichtet sich in der Luft zu schneeigen Flitterchen. Erhebt sich, mit Wasser erhitzt, auf dessen Oberfläche (da seine Dichtigkeit im flüssigen Zustande bei 99° C. = 0,9628, Alluaud) und destillirt mit dem Wasser über. Es siedet bei 218° C. und 0,760 M. B. (H. Kopp). Unlöslich in kaltem, wenig löslich in kochendem Wasser, löslich in Weingeist, Aether, ätherischen und fetten Oelen, in Kreosot, Schwefelkohlenstoff und in wässriger Essigsäure.

Der Naphtalindampf ist schwer zu entzünden, verbrennt aber dann mit dickem Rauch sehr rasch.

Das Naphtalin liefert bei Einwirkung von Chlor und Brom zahlreiche Verbindungen und Substitutionsprodukte, so z. B. das ölige Naphtalindichlorid = $C^{20}H^{8}Cl^{2}$, das Naphtalintetrachlorid = $C^{20}H^{8}Cl^{4}$ in zwei Modificationen, das Monochlornaphtalintetrachlorid = $C^{20}H^{7}ClCl^{4}$ (zwei Modificationen), das Dichlornaphtalintetrachlorid = $C^{20}H^{6}Cl^{2}Cl^{4}$ (drei Modificationen), das Monochlornaphtalin = $C^{20}H^{7}Cl$ (farbloses Oel), das Dichlornaphtalin $C^{20}H^{6}Cl^{2}$ (in sieben Modificationen, theils krystallisirbar, theils ölig), Trichlornaphtalin = $C^{20}H^{5}Cl^{3}$ (ebenfalls sieben Modificationen), Tetrachlornaphtalin = $C^{20}H^{4}Cl^{4}$ (vier Modificationen), Hexachlornaphtalin = $C^{20}H^{2}Cl^{6}$ und Octochlornaphtalin = $C^{20}Cl^{8}$ (gelbliche Säulen, bei 172° C. schmelzend, unzersetzt flüchtig) und Dekachlornaphtalin oder Julin's Chlorkohlenstoff, farblose Nadeln = $C^{20}Cl^{10}$. Aehnlich mit Brom. Sodann eine Reihe von Chlorbromnaphtalinen in mehren Modificationen. Behandelt man Naphtalin mit Salpetersäure, so

liefert es Nitronaphtalin = $C^{20}H^{7}(NO^{4})$ in gelben rhombischen Säulen, bei länger dauernder Einwirkung Dinitronaphtalin = $C^{20}H^{6}(NO^{4})^{2}$ und Trinitronaphtalin = $C^{20}H^{5}(NO^{4})^{3}$ in 3 Modificationen, sämmtlich gelbe Krystalle.

Gelber Naphtalinfarbstoff, durch Kochen von 100 Theilen Naphtalin mit 200 Theilen Wasser und 20 Theilen Salpetersäure von 1,30 spec. Gew. bereitet dient nach W. E. Newton direct zum Färben.

Wirkt concentrirte Schwefelsäure bei 100° C. auf Naphtalin ein, so entsteht krystallisirbare Sulfonaphtalinsäure $HO,C^{20}H^{7}S^{2}O^{5} + 2HO$.

Man kennt einen krystallisirbaren Cyansäure-Naphtyläther = $C^{20}H^{7}O,C^{2}NO$ und einen Sulfocyansäure-Naphtyläther = $C^{20}H^{7},C^{2}NS^{2}$ = $C^{20}H^{7}S,C^{2}NS$, ebenfalls krystallisirbar. Das basische

Naphtalidin oder Naphtylamin = $C^{20}H^{7},H^{2}N$, ist aus Nitronaphtalin durch Einwirkung von Schwefelammonium, oder von Eisenfeile und Essigsäure darstellbar. Sublimirbare Nadeln, die sich an der Luft violett färben. Die Salze des Naphtylamins sind weiss, färben sich an der Luft violett und geben mit oxydirenden Mitteln, z. B. mit salpetersaurem Silberoxyd blaue oder purpurfarbene Niederschläge von Oxynaphtalidin oder Naphtameïn = $C^{20}H^{9}NO^{2}$.

Nitronaphtalin verliert unter Einwirkung starker Kalilauge 4 Aeq. Kohlenstoff und bildet Nitrophtalin $C^{16}H^{7}NO^{4}$, gelbe Krystalle, aus welchen sich das basische Phtalidin $C^{16}H^{9}N$ in rothen Krystallen erzeugen lässt.

Auch eine Phtalsäure = $2HO,C^{16}H^{4}O^{6}$ ist durch Oxydation des Naphtalins mittelst Salpetersäure darstellbar.

Anthracen.

Syn.: Paranaphtalin.

Formel = $C^{28}H^{10}$. Aeq. = 168.

Von Dumas und Laurent 1832 entdeckt.

Nicht weniger als fünf Substanzen, die mit dem Naphtalin isomer oder polymer sein sollten, sind beschrieben worden, nämlich Anthracen, Metanaphtalin (Retisteren), Pyren und noch zwei namenlose Kohlenwasserstoffe (ein bei 92° C. und ein 65° C. schmelzender), welche beide zusammen mit Benzol und Benzophenon unter den Produkten der trocknen Destillation des benzoësauren Kalks vorkommen. Das Metanaphtalin fanden Pelletier und Walter neben Naphtalin im Fichtenharztheer; sein Schmelzpunkt = 67° C., es destillirt bei 325° C. als Oel über, welches bei'm Erkalten zu weissen Blättchen erstarrt.

Anderson zeigte, dass dem Anthracen die Formel $C^{28}H^{10}$ zukomme und dass der von Knauss im Theer harzreicher Hölzer aufgefundene, von Fehling und Fritzsche untersuchte paraffinartige Kohlenwasserstoff ebenfalls Anthracen sei.

Abscheidung. Das Anthracen kommt nur in den letzten Portionen von der Destillation des Steinkohlentheers vor. Rohes Anthracen bildet eine gelbe, dem Palmöl ähnliche Masse, nur etwas in's Grünliche ziehend und von härterer Consistenz als dieses; es enthält noch Naphtalin beigemengt, so wie beträchtliche Mengen eines bei höherer Temperatur siedenden Oeles. Man reinigt es durch Destillation aus eiserner Retorte, wobei die zuerst übergehenden Portionen farblos übergehen, die späteren gelb gefärbt, während ein dunkelgrüner Rückstand bleibt. Man erkältet die farblosen Destillate, presst die entstandenen Krystalle zwischen Papier und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus Benzol oder durch Sublimation. Die gelben Destillate geben bei neuer

Destillation anfangs farblose Fractionen, aus denen, wie angegeben, noch Anthracen gewonnen werden kann.

Eigenschaften. Zarte farblose Blättchen von Seidenglanz, geruchlos und geschmacklos. Schmilzt bei 213° C. zu durchsichtiger farbloser Flüssigkeit, die bei'm Erkalten blättrig krystallinisch erstarrt. Bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtig, im Wasserbade verdunstet es langsam, bei hoher Temperatur sublimirt es rascher und destillirt bei gesteigerter Hitze unzersetzt. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, löslicher in Aether, Benzol und ätherischen Oelen. Alkalien wirken auf Anthracen nicht ein. Schwefelsäure löst es unter grüner Färbung und Bildung einer Sulfosäure. Mit Pikrinsäure gibt Anthracen eine rubinrothe Verbindung $= C^{28}H^{10},C^{12}H^{3}(NO^{4})^{3}O^{2}$.

Salpetersäure von 1,20 bis 1,40 spec. Gew. oxydirt das Anthracen zu Oxanthracen $C^{28}H^{8}O^{4}$. Dieses bildet hellröthlichgelbe seidenglänzende Nadeln ohne Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser, vollständig löslich in siedender Salpetersäure von 1,40 spec. Gew. und daraus unverändert krystallisirbar. Concentrirte Schwefelsäure löst Oxanthracen mit orangegelber, in der Wärme mit tief rother Farbe. Es sublimirt unverändert in langen Nadeln. Rauchende Salpetersäure bildet aus Anthracen Dinitroxanthracen $C^{28}H^{6}(NO^{4})^{2}O^{4}$ und Anthracensäure in gelben Krystallen, leicht löslich in Wasser, mit Kali und Ammoniak krystallisirbare Salze liefernd, die die Baryt- und Bleioxydsalze fällen. Die Formel für die Anthracensäure ist noch nicht ermittelt.

Bei Einwirkung von Chlor auf Anthracen bildet sich krystallisirbares Anthracendichlorid $= C^{28}H^{10}Cl^{2}$, welches mit alkoholischer Kalilauge behandelt Chloranthracen $= C^{28}H^{9}Cl$ liefert, ebenfalls krystallisirbar.

Brom erzeugt aus Anthracen Hexabrom-Anthracen $= C^{28}H^{10}Br^{6}$ und alkohol. Kalilösung aus diesem die Verbindung $C^{28}H^{8}Br^{4}$; letztere bildet gelbe Nadeln, ersteres weisse rhombische Krystalle (Anderson).

Chrysen.

Formel $= C^{24}H^{8}$. Aeq. $= 152$.

Entdeckt von Vogel 1805, später von Pelletier und Walter, Robiquet und Colin, Laurent und Williams untersucht.

Vorkommen. Im Theer aus Bernstein, aus Oelen und Fetten und aus Steinkohlen.

Darstellung. Wenn bei der trockenen Destillation des Bernsteins alles Oel und alle Bernsteinsäure übergegangen ist, entweichen aus dem verkohlten Rückstande gelbe Dämpfe, die sich im Retortenhalse verdichten. Mit weingeisthaltigem Aether wird dieses Produkt gewaschen, das Chrysen in heissem Benzol gelöst und durch Krystallisation gereinigt.

Eigenschaften. Geruchlose, glänzende, gelbe Blättchen, unlöslich in Wasser und Weingeist, leicht löslich in siedendem Benzol und Terpenthinöl; in Schwefelsäure zu grünblauer Flüssigkeit löslich. Schmilzt bei 230° bis 240° C. und verflüchtigt sich bei höherer Temperatur. Mit Salpetersäure gekocht, liefert es das gelbrothe Dinitrochrysen $C^{24}H^{6}(NO^{4})^{2}$.

Pyren $= C^{30}H^{12}$. Aeq. $= 192$. Begleitet das Chrysen und krystallisirt aus den ätherischen Waschflüssigkeiten desselben in farblosen, geruchlosen Blättchen, die bei 170° bis 180° C. schmelzen und sich in höherer Temperatur unzersetzt verflüchtigen.

Idrialin $= C^{42}H^{14}O$. Der Idrialit, ein der Steinkohle ähnliches Mineral in den Quecksilbergruben von Idria, gibt bei der Erhitzung im Kohlensäurestrome in einer Retorte Idrialin, welches in siedendem Terpenthinöl löslich ist und daraus in farblosen Blättchen krystallisirt. Schmilzt bei hoher

Temperatur und wird bei dem Versuch, es zu destilliren, grösstentheils zersetzt. Löst sich mit blauer Farbe in concentrirter Schwefelsäure. Statt des Idrialins erhielt Bödeker aus dem Idrialit zwei krystallisirbare Kohlenwasserstoffe der Formel $n(C^6H^2)$, von denen der eine bei 86° C., der andere bei 100° C. schmolz.

B. Aetherische Oele und Camphore der Pflanzen,

sammt ihren Alkoholen, Aldehyden, Säuren etc.

Benzalkohol, Benzaldehyd und Benzoësäure.

Geschichtliches. Blaise de Vigenère schied (1608) aus der Benzoë zuerst die Benzoësäure (Flores benzoës) ab, deren Zusammensetzung erst Liebig und Wöhler (1832) feststellten. Martrès (1803), Vogel und Schrader stellten das ätherische Oel der bittern Mandeln zuerst dar, in welchem Stange die Bildung von Benzoësäure beobachtete. Die Entstehung des Bittermandelöls aus dem von Boutron und Robiquet (1830) entdeckten Amygdalin durch Einwirkung des Mandelemulsins wurde erst durch die Untersuchungen von Wöhler und Liebig (1835) völlig aufgeklärt, ebenso (schon 1832) die Zusammensetzung des Bittermandelöls und seine Oxydation zu Benzoësäure. Den Benzalkohol und seine Erzeugung neben Benzoësäure aus Bittermandelöl entdeckte (1853) Cannizaro. Das von Plantamour (1838) aus dem Perubalsam isolirte Perubalsamöl, Fremy's Cinnameïn, ist nach Kraut zimmtsaurer Benzäther, da es mit Kalilauge behandelt, Zimmtsäure an das Kali abgibt, während Benzalkohol frei wird. Das Peruvin von Fremy und Scharling erklärte Kraut für einen mit Toluol verunreinigten Benzalkohol. Aus dem 1837 von Pelletier und Walter unter den Produkten der trocknen Destillation des Harzes von Pinus maritima entdeckten, dann von Deville, Muspratt, Hofmann und E. Kopp bei der trocknen Destillation des Tolubalsams erhaltenen Toluol erzeugte Cannizaro Benzalkohol, Bittermandelöl und Benzoësäure und im Verein mit Rossi (1862) das Radical des Benzalkohols, das Benzyl. Das von Faraday (1825) im Oelgase entdeckte Bicarburet of Hydrogen erhielt später Mitscherlich durch trockne Destillation der Benzoësäure mit überschüssigem Kalk und nannte es Benzin.

Formelbeziehungen: Benzalkohol = $C^{14}H^8O^2$, Benzaldehyd (reines Bittermandelöl) = $C^{14}H^6O^2$, Benzoësäure = $C^{14}H^6O^4$, Cinnameïn (zimmtsaurer Benzäther) = $C^{14}H^7O,C^{18}H^7O^3$, Toluol (Benzylwasserstoff) = $C^{14}H^8 = C^{14}H^7H$, Benzyl = $C^{14}H^7,C^{14}H^7$ und Benzin = $C^{12}H^6$ (entstanden aus Benzoësäure durch Abtrennung von C^2O^4).

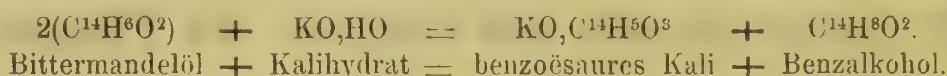
Benzalkohol.

Formel. $C^{14}H^8O^2 = C^{14}H^7O,HO$. Aequivalent = 108.

Darstellung:

1) Man vermischt eine Lösung von 1 Vol. gereinigten Bittermandelöl in 3 Vol. Weingeist mit 6 Vol. gesättigter weingeistiger Aetzkalilösung.

Das Gemisch erhitzt sich und gesteht zu einem Krystallbrei von benzoësaurem Kali, durchtränkt von Benzalkohol und überschüssiger weingeistiger Kalilösung. Man fügt so viel Wasser zu, dass das ausgeschiedene Salz sich eben wieder löst, destillirt den Weingeist ab, gibt Wasser zum Rückstande bis zur eintretenden Trübung, schüttelt mit Aether, hebt die ätherische Lösung des Benzalkohols ab, verdunstet den Aether im Wasserbade, unterwirft den braunen, öligen Rückstand der Destillation und rectificirt das durch geschmolzenes Kalihydrat entwässerte Destillat.



$2(C^{14}H^6O^2)$ + KO,HO = KO,$C^{14}H^5O^3$ + $C^{14}H^8O^2$.
Bittermandelöl + Kalihydrat = benzoësaures Kali + Benzalkohol.

2) Durch Einwirkung von wasserfreiem Chlorgas auf Toluol $C^{14}H^8$ erhält man Monochlortoluol $C^{14}H^7Cl$ (Benzylchlorid). Dieses muss das spec. Gew. von 1,118 bei 0° C. und den Siedepunkt von 175°—176° C. besitzen. Wird dasselbe 2 bis 3 Stunden lang mit einer concentrirten alkoholischen Lösung des essigsauren Kali's gekocht, so liefert es Chlorkalium und essigsauren Benzäther = $C^{14}H^7O,C^4H^3O^3$, der bei 210° C. destillirt. Man kocht ihn mit concentrirter alkoholischer Aetzkalilösung, wodurch er in essigsaures Kali und Benzalkohol zerlegt wird. Man destillirt und fängt den bei 204°C. übergehenden Benzalkohol für sich auf.

Eigenschaften des Benzalkohols. Farbloses stark lichtbrechendes Oel von schwachem, angenehmen Geruch, dichter als Wasser, bei 204° C. siedend. In jedem Verhältniss mischbar mit Aether, Weingeist, Essigsäure und C^2S^4. Mit wasserfreier Borsäure in verschlossener Glasröhre auf 120°—126° C. erhitzt, liefert er Benzäther = $C^{14}H^7O,C^{14}H^7O$, als farbloses Oel von indigblauem Schiller und 300°—315° C. Siedepunkt. Concentrirte SO^3, wasserfreie PO^5 und ZnCl verharzen den Benzalkohol.

Concentrirte und verdünnte Salpetersäure oxydiren ihn zu Bittermandelöl; wässrige Chromsäure führt ihn in Benzoësäure über. Mit überschüssiger concentrirter Aetzkalilösung gekocht, zerfällt er in Benzoësäure und Toluol $C^{14}H^8$.

Durch eine mit Platinschwamm gefüllte glühende Röhre geleitet, liefert er Benzin = $C^{12}H^6$ etc. und andre Produkte.

Benzyl = $C^{14}H^7,C^{14}H^7$ erhält man durch Einwirkung von Natrium auf Benzylchlorid bei 100° C. Das Natrium wird blauviolett, die Flüssigkeit gelb und teigig. Mit Aether geschüttelt, gibt sie das Benzyl an denselben ab; bei'm Verdunsten des Aether bleibt das Benzyl als gelbes Oel, welches bald zu Krystallen erstarrt, die man aus Weingeist umkrystallisirt.

Das Benzyl krystallisirt in Blättchen, Nadeln und Prismen des monoklinischen Systems, schmilzt zwischen 51°,5 und 52°,5, siedet unzersetzt gegen 284°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Alkohol und Schwefelkohlenstoff.

Benzaldehyd.

Syn.: Reines Bittermandelöl. Benzaldid. Benzoylwasserstoff. Hydrüre de Benzoyle. Pikramyloxydhydrat. Benzoyloxydhydrat.

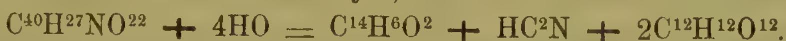
Formeln = $C^{14}H^6O^2$ = $C^{14}H^5O,HO$ = $C^{14}H^5O^2,H$ = $C^{14}H^6,O^2$ = $C^{12}H^5,C^2HO^2$. Aequivalent = 106.

Vorkommen. Im ätherischen Oele der bitteren Mandeln und darin von Benzoïn $C^{28}H^{12}O^4$, Benzimid $C^{46}H^{18}N^2O^4$ und Blausäure, im aufbewahrten Oele auch von Benzoësäure begleitet; im ätherischen

Kirschlorbeeröl, aus den frischen Blättern von Prunus Laurocerasus; im *Pfirsichblätteröl*; im *ätherischen Oel der Traubenkirsche* aus Rinde, Blättern, Blüthen und Samen von Prunus Padus. Nach *Winckler* sind in den beiden letzteren Oelen ausser Benzaldehyd noch andere ätherische Oele enthalten, die anderen Geruch als Bittermandelöl besitzen und an der Luft keine Benzoësäure bilden.

Frische Kirschlorbeerblätter enthalten nur eine, ihrem Wassergehalte entsprechende, geringe Menge fertig gebildeten blausäurehaltigen ätherischen Oeles, durch Aether ausziehbar; ebenso die frischen Blätter von Amygdalus persica und Prunus Padus.

Bildung. Die *amygdalinhaltigen* Theile von Pflanzen aus den Familien der *Amygdaleen*, *Pomaceen* und strauchartigen *Spiraeaceen* liefern zerkleinert, mit *kaltem* Wasser übergossen und nach einigen Stunden destillirt, benzaldehyd- und blausäurehaltiges ätherisches Oel, welches in den *trocknen* Pflanzentheilen noch nicht vorhanden ist, so dass z. B. das aus *bittren Mandeln* kaltgepresste *fette Oel* weder Geruch noch Geschmack besitzt. Das *Amygdalin* = $C^{40}H^{27}NO^{22}$, ein farbloser und geruchloser, in Wasser und Weingeist löslicher, krystallisirbarer, nicht flüchtiger Bitterstoff, findet sich in den bittern Mandeln neben einem Gährungserreger, dem *Emulsin* (einem auch in den süssen Mandeln vorhandenen eiweissartigen, in der Hitze gerinnenden, stickstoffhaltigen Körper). Fügt man zu den feinzerstossenen bittren Mandeln eine hinreichende Menge lauwarmen Wassers, so lösen sich Amygdalin und Emulsin darin und letzteres zerlegt das erstere unter Hinzutreten der Elemente des Wassers in *Benzaldehyd*, *Blausäure* und *Krümelzucker*:



$$C^{40}H^{27}NO^{22} + 4HO = C^{14}H^{6}O^{2} + HC^{2}N + 2C^{12}H^{12}O^{12}.$$

Das bei Siedehitze des Wassers coagulirte Emulsin hat die Fähigkeit des unveränderten Emulsins, das Amygdalin zu zersetzen, verloren.

Benzaldehyd entsteht ferner: bei Oxydation des *Benzalkohols* durch Salpetersäure; bei der trocknen Destillation des mit *ameisensaurem* Kalk gemengten *benzoësauren* Kalks (es treten $C^{12}H^{6}$ aus Benzoësäure und $C^{2}O^{2}$ aus Ameisensäure zu $C^{14}H^{6}O^{2}$ zusammen); bei Einwirkung von Kupferwasserstoff auf Benzoylchlorid $C^{14}H^{5}O^{2}Cl$; bei der trocknen Destillation der *Mandelsäure* (Benzaldehyd-Ameisensäure); bei der Oxydation des *Stilbens* $C^{28}H^{12}$ durch wässrige Chromsäure;

bei Oxydation des *Zimmtalkohols* (Styrons), des *Zimmtöls* (Zimmtaldehyds), der *Zimmtsäure* und des *zimmtsauren Zimmtäthers* (Styracins) durch NO^{5} oder CrO^{3} oder $MnO^{2} + HO,SO^{3}$, endlich

bei der trocknen Destillation des *Zuckers* und bei der Behandlung von *Proteïnsubstanzen* mit MnO^{2} und SO^{3}, neben vielen anderen Aldehyden und flüchtigen Säuren.

Gewinnung des Bittermandelöls nach Pettenkofer.

Man zerstösst die bittern Mandeln zu Pulver, presst das fette Oel in gelinder Wärme möglichst vollständig ab, zerstösst den Presskuchen, behält von 13 Theilen desselben 1 Theil zurück und trägt die übrigen 12 Theile in 120 Theile *siedendes Wasser* ein, lässt die Mischung 30 Minuten lang sieden und stellt sie dann zum Erkalten bei Seite. Nun rührt man den zurückbehaltenen Theil des Mandelpulvers mit 7 Theilen Wasser von 20° C. an (um dessen Emulsin unzersetzt in Lösung zu bekommen), fügt das Gemisch dem erkalteten Mandelbrei hinzu (welcher alles Amygdalin in Lö-

sung enthält) und lässt das Ganze 12 volle Stunden im bedeckten Gefässe maceriren. Hierauf wird der Brei einer nicht zu raschen Destillation unterworfen. So erhält man aus 48 Unzen Presskuchen von bittern Mandeln bis 7 Drachmen ätherisches Bittermandelöl (Michael Pettenkofer, 1862).

Eigenschaften des rohen Bittermandelöls (Oleum Amygdalarum amararum aethereum, Essence d'Amandes amères, Oil of bitter Amonds). Gelbes, ziemlich dickflüssiges ätherisches Oel, von starkem Bittermandel- und Blausäuregeruch, bittrem Geschmack und höchst giftiger Wirkung. Spec. Gew. 1,043.

Abscheidung des Benzaldehyds aus demselben.

Zur Entfernung der Blausäure schüttelt man das rohe Bittermandelöl mit einer Lösung von 1 Theil KO,HO in 1 Th. Wasser, oder mit HgO und Wasser, oder mit FeO,SO^3 oder FeCl und Kalilauge oder Kalkhydrat und destillirt. Bertagnini verwandelt das rohe Oel in die krystallinische Verbindung des Benzaldehyds mit KO,HO,S^2O^4 und destillirt davon mittelst NaO,CO^2 und Wasser den Benzaldehyd ab.

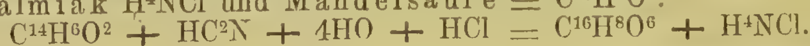
Eigenschaften des reinen Benzaldehyds $C^{14}H^6O^2$.

Farbloses, dünnflüssiges, stark lichtbrechendes Oel, von eigenthümlichem Geruch und brennend-aromatischem Geschmack. Wirkt nicht giftig (da es von Blausäure frei ist) und nur reitzend. Spec. Gew. = 1,064 bei 0° C. Siedet bei 179°,5 C. Löslich in 30 Theilen kalten Wasser, in Aether und Alkohol in jedem Verhältniss. Verbrennt mit leuchtender, russender Flamme. Durch eine glühende Röhre geleitet, die mit Bimsteinstückchen gefüllt ist, zerfällt sein Dampf in Benzin $C^{12}H^6$ und Kohlenoxydgas C^2O^2.

Gibt mit saurem schwefligsauren H^4NO,KO und NaO Verbindungen; die Natronverbindung = $NaO,C^{14}H^6O^2,S^2O^4 + 2HO$ krystallisirt in farblosen Säulen und gibt auf Zusatz von verdünnten Säuren und kohlensauren Alkalien wieder unveränderten Benzaldehyd.

Mit Blausäure geht derselbe eine ölige Verbindung ein = $C^{14}H^6O^2, HC^2N$, die fast geruchlos ist, von 1,124 spec. Gew. und bei 170° C. siedet.

Wird blausäurehaltiges Bittermandelöl mit Salzsäure gekocht, so entstehen Salmiak H^4NCl und Mandelsäure = $C^{16}H^8O^6$.



$$C^{14}H^6O^2 + HC^2N + 4HO + HCl = C^{16}H^8O^6 + H^4NCl.$$

Die Mandelsäure = Benzaldehyd-Ameisensäure = $HO,C^{14}H^6O^2,C^2HO^3$ krystallisirt in farblosen Tafeln, riecht schwach nach süssen Mandeln und schmekt sauer und styptisch. Schmilzt leicht zu gelbem Oel und zersetzt sich in stärkerer Hitze unter Verbreitung angenehm riechender Dämpfe, die neben anderen Produkten auch Bittermandelöl enthalten.

Bei'm Destilliren mit PCl^5 liefert das Bittermandelöl den Körper = $C^{14}H^6Cl^2$, ein farbloses Oel von 1,245 spec. Gew. und 270° C. Siedepunkt, welches mit weingeistiger Lösung des AgO,NO^5 Chlorsilber und wiederhergestelltes Bittermandelöl gibt. Mit essigsaurem Silberoxyd liefert dasselbe AgCl und essigsauren Benzaldehyd = $C^{14}H^6O^2,2C^4H^3O^3$, welcher in gypsähnlichen Krystallen erscheint, bei 36° C. schmilzt, stärker erhitzt bei 190° C. zu sieden beginnt und sich in Essigsäureanhydrid ($C^4H^3O^3,C^4H^3O^3$) und regenerirten Benzaldehyd $C^{14}H^6O^2$ zerlegt, wobei der Siedepunkt bis auf 240° C. steigt.

Aetzammoniak verwandelt das Bittermandelöl in das in farblosen und geruchlosen Rhomboëdern krystallisirende Hydrobenzamid = $C^{42}H^{18}N^2$ =

$(C^{14}H^{6})^{3}N^{2}$, aus welchem Säuren schon in der Kälte wieder Bittermandelöl abscheiden, während beim Kochen mit Kalilauge das Hydrobenzamid ohne merkliche Gewichtsabnahme in das basische Amarin $C^{42}H^{18}N^{2}$ verwandelt wird. Das Amarin bildet geruchlose 6seitige Säulen von schwach bitterm Geschmack. Bei der trocknen Destillation des Hydrobenzamids entsteht eine andere Basis, das Lophin $C^{44}H^{16}N^{2}$ neben Benzin $C^{12}H^{6}$ und Ammoniak. Lophin krystallisirt in geschmack- und geruchlosen, federbuschartig gruppirten Nadeln.

Bei Einwirkung von wässrig-weingeistigem Kali auf blausäurehaltiges Bittermandelöl entsteht Benzoïn (Bittermandelcampher) = $C^{28}H^{12}O^{4}$. Dasselbe krystallisirt in farb-, geruch- und geschmacklosen, glänzenden, regulären 6seitigen Säulen, schmilzt bei 120° C. und verdampft unzersetzt. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und gibt mit KO,HO geschmolzen, H-gas und benzoësaures Kali. Wenn Schwefelammonium auf weingeistige Lösung des Bittermandelöls wirkt, so entsteht Schwefelbenzen = $C^{28}H^{12}S^{4}$ (mehlartig, von Zwiebelgeruch).

Bei der Erhitzung zerlegt sich das Schwefelbenzen; unter den flüchtigen Zersetzungsprodukten findet sich das Stilben $C^{28}H^{12}$ (farblose Blättchen oder Säulchen des 2- und 1gliedrigen Systems; geruchlos; das geschmolzene Stilben erstarrt bei 118° C. Es siedet bei 292° C. Mit CrO^{3} erwärmt, liefert es wieder Bittermandelöl. Mit Chlor gibt es Stilbenchlorid $C^{28}H^{12}Cl^{2}$). Bei Einwirkung von Chlorgas auf schmelzendes Benzoïn entsteht das krystallisirende Benzil $C^{28}H^{10}O^{4}$, das seinerseits mit weingeistigem Kali gekocht, in Benzilsäure oder Stilbinsäure $C^{28}H^{12}O^{6}$ verwandelt wird, Krystalle, die erhitzt, violette Dämpfe geben.

Trocknes Chlorgas führt das Bittermandelöl in Benzoylchlorid = $C^{14}H^{5}O^{2}Cl$ über, Brom liefert damit Benzoylbromid $C^{14}H^{5}O^{2}Br$. (Das Benzoylchlorid ist eine wasserhelle Flüssigkeit von 1,250 spec. Gew. und 196° Siedepunkt, deren Dunst gleich dem des Merrettigs die Augen heftig reizt Es zerlegt sich mit Wasser in HCl und Benzoësäure). Mit feuchtem Chlorgas behandelt, liefert das Bittermandelöl HCl und Krystalle von benzoësaurem Benzaldehyd $2C^{14}H^{6}O^{2},C^{14}H^{6}O^{4}$.

Jodsäure oxydirt das Bittermandelöl zu Benzoësäure.

Mit atmosphärischer Luft in Berührung, verwandelt sich das Bittermandelöl unter Absorption von Sauerstoffgas, ohne andere Nebenprodukte in Benzoësäure. Nach Schönbein wird es dabei ozonisirt.

In kalter starker Salpetersäure löst sich das Bittermandelöl unzersetzt auf; durch ein Gemisch von concentrirter HO,NO^{5} und HO,SO^{3} wird es in Nitrobittermandelöl = $C^{14}H^{5}(NO^{4})O^{2}$ verwandelt, welches weisse glänzende Krystalle bildet.

Prüfung des officinellen blausäurehaltigen Bittermandelöls.

Eine Verwechslung oder Verfälschung mit Nitrobenzin $C^{12}H^{5}NO^{4}$ erkennt man an folgenden Merkmalen:

Bittermandelöl schmeckt brennend gewürzhaft, namentlich das damit geschüttelte Wasser; Nitrobenzin schmeckt süss.

Bittermandelöl hat 1,043 bis 1,048 spec. Gew. bei 18° C.

Nitrobenzol hat 1,165 spec. Gew.

B. mit einigen Tropfen verdünnter Indigolösung übergossen, den Sonnenstrahlen ausgesetzt, zerstört rasch dessen blaue Farbe; Nitrobenzin thut solches nicht.

B. löst sich ziemlich leicht in Wasser; N. ist darin fast unlöslich; B. löst sich in Weingeist in allen Verhältnissen, N. erst in 3 bis 4 Th. desselben. Salpetrige Salpetersäure führt B. rasch in krystallinische Benzoësäure über, nicht das Nitrobenzin (Reinsch).

Nach A. W. Hofmann verdünnt man das Oel mit Aether, setzt etwas Salzsäure und einige Stückchen Zink hinzu und überlässt das H-gas entwickelnde Gemisch einige Stunden sich selbst. Darauf fügt man etwas überschüssige Kalilauge hinzu und schüttelt mit Aether, welcher das durch Reduction aus dem Nitrobenzin gebildete Anilin aufnimmt. Man hebt die Aetherlösung ab, lässt den Aether bei gewöhnlicher Temperatur in einer flachen Porzellanschale verdunsten und bringt zum Rückstand einige Tropfen Chlorkalklösung. War Nitrobenzin anfänglich vorhanden, so entsteht jetzt die für Anilin charakteristische blauviolette Färbung.

Den Blausäuregehalt des Bittermandelöls findet man durch Schütteln des Oeles mit Eisenvitriollösung und Kalilauge bei'm Ansäuern mit Salzsäure durch die Bildung von Berlinerblau.

Bittermandelwasser.

Aqua Amygdalarum amararum. Eau d'Amandes amères.

Darstellung:

1) Nach Pharm. boruss. ed. VII. 6 Gew.-Th. bittere Mandeln werden zerstossen, unter Vermeidung der Wärme durch Auspressen vom fetten Oele befreit, der Presskuchen wird gepulvert, mit 30 Gew.-Th. Regen- oder Flusswasser zusammengerieben, dazu 1 Gew.-Th. höchstrectificirter Weingeist gemischt und das Ganze in ein Destillirgefäss gebracht, aus welchem die Destillation des Wassers durch eingeleitete Wasserdämpfe geschieht. Es werden im Ganzen 6 Gew.-Th. Bittermandelwasser überdestillirt und dieses wird in gut verstopften, angefüllten Gefässen vorsichtig aufbewahrt. Die klare oder wenig trübe Flüssigkeit soll in 720 Theilen 1 Th. wasserfreie Blausäure enthalten.

2) Nach der Hannov. Pharm. von 1861 (Aq. Amygd. amar. concentrata). 24 Unzen bittre Mandeln, durch kaltes Pressen vom fetten Oele befreit, werden mit der 5fachen Menge Brunnenwassers zur Emulsion nach und nach angerieben und 12 Stunden lang unter häufigem Umrühren in einem verschlossenen Gefässe hingestellt. Aus einer Destillirblase, deren Vorlage 2 Unzen höchst-

rectificirten Weingeist enthält, wird bei mässigem Feuer destillirt, bis der Inhalt der Vorlage 24 Unzen beträgt. Um das Anbrennen zu vermeiden, kann man eine mit Steinen beschwerte Lage Stroh in die Blase legen. Das Destillat wird anhaltend und stark geschüttelt, um das am Boden befindliche ätherische Bittermandelöl zu lösen, dann filtrirt und in kleinen verschlossenen Gläsern an einem kühlen Orte vorsichtig aufbewahrt. Eine Unze desselben soll ½ Gran wasserfreier Blausäure enthalten. Erklärung des Vorgangs siehe Seite 349 bei Benzaldehyd.

Eigenschaften und Prüfung. Eine etwas trübe, aber farblose Flüssigkeit, von starkem Geruch und Geschmack nach blausäurehaltigem Bittermandelöl, dessen wässrige Lösung es darstellt. Die Blausäure ist in dem unzersetzten Präparate nur zum kleinsten Theile ungebunden vorhanden, wie sich daraus ergibt, dass das Wasser auf Zusatz von AgO,NO^5, selbst nach Beifügung von etwas NO^5 nur unbedeutende Trübung von AgC^2N gibt. Erst nachdem Aetzammoniak, darauf AgO,NO^5 und zuletzt NO^5 bis zur sauren Reaction zugemischt worden sind, fällt alle vorhandene Blausäure in Form von Cyansilber nieder. Je 5 Th. AgCy entsprechen 1 Th. Blausäure (genauer AgCy = 134 Th. entsprechen HCy = 27 Th.). Mit etwas FeO,SO^3, dann mit überschüssiger Aetznatronlauge versetzt und nach gutem Umrühren und einigen Minuten Ruhe mit HCl angesäuert, muss es reichlich Berlinerblau fallen lassen.

Nach S. Feldhaus enthalten 100 Theile guten Bittermandelwassers: 0,0135 Th. Cyanammonium, 0,0159 Th. freien Cyanwasserstoff, 0,6848 Th. cyanwasserstoffsauren Benzaldehyd und 0,1186 Theile freien Benzaldehyd. Spuren freier Säure (z. B. 1 Tropfen verdünnter SO^3 auf 2 Unzen Bittermandelwasser verhindern die spontane Zersetzung des Präparats.

Kalkhaltiges Wasser ist bei der Bereitung der Aq. Amygd. amar. zu vermeiden (Feldhaus, Arch. Pharm. 1863, Bd. 114, S. 33 und Bd. 116, S. 41).

Die Hannöv. Pharm. hat eine Aq. Amygdal. amar. concentrata, die auch anstatt Aq. Laurocerasi gegeben werden solle, und eine Aqua Amygd. amar. diluta anstatt Aqua Cerasorum; diese letztere ist nämlich zu ersetzen durch ein Gemisch aus 1 Th. des conc. Bittermandelwassers und 31 Th. destillirten Wassers.

Pharm. bor. ed. VII. lässt statt Aq. Cerasorum amygd. 1 Th. Aq. Amygd. amar. mit 23 Th. destillirten Wassers mischen.

Kirschlorbeerblätterwasser.

Aqua Foliorum Laurocerasi.

Nach dem Codex medicamentarius hamburgensis, ed. altera 1845 werden 12 Pfd. frische Kirschlorbeerblätter zerquetscht, mit 36 Pfunden gem. Wassers übergossen und bei gewöhnlicher Temperatur eine Nacht hindurch in der Destillirblase damit macerirt. In die Vorlage kommt 1 Pfund höchst rectificirter Weingeist. Dann werden bei mässiger Wärme 18 Pfund des Wassers überdestillirt, wie bei Aq. Amygd. amararum. Das Kühlrohr taucht in den vorgeschlagenen Weingeist so lange ein, bis etwa ¼ des ganzen Wassers überdestillirt ist, dann wird es herausgezogen. 1 Unze des Wassers soll gegen 3 Gran Cyansilber liefern. Die Blätter müssen hierzu im Juni oder Juli gesammelt werden.

Das Kirchlorbeerblätterwasser riecht dem Bittermandelwasser ähnlich, jedoch etwas angenehmer; sonst stimmt es in den Eigenschaften damit überein (Geiger und Mohr, Pharm. universalis).

Die Kirschlorbeerblätter enthalten amorphes Amygdalin und einen Gährungserreger, welcher daraus bei Gegenwart von Wasser blausäurehaltiges ätherisches Oel bilden kann.

Aqua Cerasorum nigrorum.

45 Pfund reife schwarze Waldkirschen, mit etwa 1,2 Pfund Kernen, wurden mit diesen zerstossen und mit 80 Pfund Wasser destillirt, bis 30 Pfund überdestillirt waren; das Destillat gab 30 Gran blausäurehaltiges ätherisches Oel, worin 6 Proc. Cyan. Die Kirschkerne enthalten amorphes Amygdalin (Winkler) und Emulsin (H. Ludwig).

Benzoësäure.

Acidum benzoicum. Acide benzoique. Benzoic Acid.

Syn.: Benzoylsäure. Benzoëblumen. Flores Benzoës. Flowers of Benzoin.

Formel. $C^{14}H^{6}O^{4} = HO,C^{14}H^{5}O^{3} = HO,C^{14}H^{5}O^{2},O = HO,C^{12}H^{5},C^{2}O^{2},O$. Aequivalent = 122.

Geschichtliches. Blaise de Vigenère entdeckte die Benzoësäure um 1608, seine Benzoëblumen; Hagedorn (1671) entzog sie durch Weingeist, Scheele (1775) durch Kalkmilch der Benzoë;

Rouelle (1776) und Scheele (1785) fanden sie im Harn. Wöhler und Liebig ermittelten 1832 die richtige Zusammensetzung derselben und Gerhardt stellte 1852 das Benzoësäureanhydrid dar.

Vorkommen. Im Benzoëharz (manches Benzoëharz enthält auch Zimmtsäure neben Benzoësäure), Drachenblut, Storax, Perubalsam, Tolubalsam, Opobalsamum siccum, Botanybaiharz; im Samen von Evonymus europaeus, im Castoreum, Harn u. s. w. Als Paarling in der Hippursäure und dem Populin und als Spaltungsprodukt des Cocains.

Bildung:

1) aus Benzalkohol bei Erwärmung mit wässriger Chromsäure;
2) aus Bittermandelöl durch den Sauerstoff der Luft oder der Salpetersäure, Jodsäure oder Chromsäure; aus demselben bei'm Erhitzen mit festem Aetzkali, oder bei'm Kochen mit weingeistigem Kali;
3) aus Zimmtsäure durch Oxydation, wo die Bildung von Bittermandelöl vorausgeht. Aus derselben bei'm Erhitzen mit Kalihydrat;
4) aus Cumol $C^{18}H^{12}$ durch längere Behandlung desselben mit Salpetersäure;
5) aus Chinasäure durch trockne Destillation;
6) aus Chlorbenzoyl $C^{14}H^{5}O^{2}Cl$ und aus Brombenzoyl $C^{14}H^{5}O^{2}Br$ bei Einwirkung von Wasser.
$$C^{14}H^{5}O^{2}Cl + 2HO = C^{14}H^{6}O^{4} + HCl;$$
7) aus Hippursäure bei'm Kochen mit concentrirter Salzsäure;
8) aus Atropin bei'm Erhitzen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure;
9) bei Oxydation von Proteïnstoffen;
10) aus Chinasäure bei'm Erhitzen derselben mit HJ im zugeschmolzenen Rohr auf 110° C. oder bei Destillation einer concentrirten Lösung der Chinasäure mit Jodphosphor.
$$C^{14}H^{12}O^{12} + 2HJ = C^{14}H^{6}O^{4} + 2J + 8HO \text{ (Lautemann).}$$

Darstellung aus der Benzoë:

a) Durch Sublimation. Man gibt gröblich gepulverte Benzoë in ein flaches Gefäss von Eisenblech, dessen höchstens 2 Zoll hoher Rand umgebogen ist, bedeckt dieses Gefäss mit einem Bogen weissen Filtrirpapiers, den man ringsum an dem Rande mit Stärke-

kleister anklebt und setzt dann eine Tute (einen Hut) von sehr steifem Papier auf den Kessel, die mit Bindfaden fest um den Rand desselben so geschnürt wird, dass sie vollkommen anschliesst. Diesen Apparat setzt man auf warmen Sand und erhitzt mehre Stunden lang gelinde. Nach dem Erkalten löst man den Hut vom Gefässe ab, neigt aber vorher den ganzen Apparat, damit sämmtliche Säure sich in dem Hute sammeln könne. Statt des eisernen Topfes wird auch ein irdener, gutglasirter Topf oder ein Glasgefäss hierzu empfohlen. Die grobgepulverte Benzoë lässt man auch, mit ihrem gleichen Gewichte Sand gemengt, erhitzen. Mohr stellt auf das eiserne Gefäss einen genau schliessenden flachen Trichter von Weissblech, auf dessen ziemlich weite, nur 1 Zoll hohe Oeffnung ein geräumiger Kasten von Holz oder Pappe gesteckt ist, in welchem sich die sublimirende Benzoësäure sammelt. Je langsamer die Sublimation erfolgt, desto reichlicher ist die Ausbeute; bei 1 Pfund Benzoë und 3—4 Stunden Erhitzung Ausbeute 4 bis 12½ Proc. Säure, letztere nach Umstechen des erhitzt gewesenen Harzes bei wiederholter Erhitzung.

b) Mittelst Weingeistes. Man löst 1 Th. Benzoëharz in 3 Th. Weingeist von 75 Vol.-Proc., neutralisirt genau mit einer Lösung von kohlensaurem Natron in der 10fachen Wassermenge, der man die 3fache Weingeistmenge zugesetzt, destillirt den Weingeist ab, giesst die wässrige Lösung vom Harze ab und fällt aus derselben durch verdünnte Schwefelsäure die Benzoësäure. Man erhält so gegen 18 Proc. Säure (Stoltze).

c) Mittelst Aetzkalkes. Gleiche Theile feinzerriebenen Benzoëharzes und frischen gutgebrannten Aetzkalkes werden in einer Reibschale auf's Innigste gemengt und mit 40 Th. Wassers einige Stunden lang gekocht. Darauf filtrirt man heiss, dampft das Filtrat auf ein Drittel ein und versetzt mit Salzsäure im Ueberschuss. Die bei'm Erkalten auskrystallisirte Säure wird mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Weniger Kalk anzuwenden, ist nicht räthlich, weil sonst das Harz zusammenbackt.

d) Die Methoden, die Benzoë mit kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Natron auszukochen und die filtrirte Abkochung mit Schwefelsäure zu fällen, sind weniger zu empfehlen, weil sich dabei viel Harz mit löst, welches die Benzoësäure verunreinigt.

e) Wöhlers Methode, durch Destillation des Benzoëharzes mit höchstrectificirtem Weingeist und rauchender Salzsäure Benzoëäther und aus diesem durch Kochen mit Kalilauge benzoë-

saures Kali zu gewinnen, aus welchem man durch Salzsäure die Benzoësäure fällt, ist theoretisch interessant.

Die Reinigung der Benzoësäure geschieht entweder durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder durch Digeriren der wässrigen oder weingeistigen Lösung mit gereinigter Thierkohle; oder durch Binden an wässriges Ammoniak, Behandlung mit Thierkohle und Fällung mit Salzsäure, oder durch Sublimation. Die durch directe Sublimation aus Benzoë erhaltene medicinische Säure hat in Folge des Anhängens einer Spur ätherischen Oeles einen Vanillegeruch, welchen das Präparat behalten soll.

Eigenschaften der reinen Benzoësäure. Die sublimirte Säure bildet dem rhomischen System angehörige, weisse, undurchsichtige, perlglänzende Blättchen und Nadeln. Aus erkaltender wässriger Lösung krystallisirt sie in Nadeln, aus verdunstender in Blättchen. Die reine Säure ist geruchlos, von schwach aber anhaltend saurem, warmen und stechenden Geschmak (dabei süsslich, später säuerlich scharf, im Schlunde kratzend). Schmilzt bei 120°,5 C. wie Fett; erstarrt strahlig-krystallinisch. Unter einer zur Lösung unzureichenden Menge siedenden Wassers erhitzt, schmilzt die Benzoësäure zu öligen Tropfen. Gemenge von Benzoësäure und Zimmtsäure zeigen niedrigere Schmelzpunkte als jede der beiden Säuren für sich. Zimmtsäure schmilzt bei 129° C.; das Gemenge aus 3 Aeq. Benzoësäure und 2½ Aeq. Zimmtsäure zeigt den niedrigsten Schmelzpunkt, nämlich 79° bis 80° C. (Aschoff); das Gemenge aus 1 Aeq. Zimmtsäure und 2 Aeq. Benzoësäure schmilzt bei 94° C. (Kolbe und Lautemann). — Aehnliche Verhältnisse finden sich bei den Talgsäuren.

Bei 145° C. fängt die Benzoësäure an, stark zu verdampfen und kommt bei 239° C. in's Kochen. Ihre Dämpfe reizen die Augen zu Thränen, verursachen Husten, riechen stechend und erregen Niesen. Sie verbrennen mit leuchtender und russender Flamme. Die feste Säure hat bei 21° C. das spec. Gew. = 1,201; das spec. Gew. der geschmolzenen Benzoësäure bei 121°,4 gegen das des Wassers bei 0° C. ist = 1,0838.

Bei 0° C. löst sich 1 Th. Benzoësäure in 607 Th. Wasser, bei 100° C. in etwa 12 Th. Wassser; sie verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. Sie löst sich in 2 Th. kalten Alkohol, in 25 Th. kalten Aether, auch in Fetten und ätherischen Oelen. Ihre Lösung röthet Lacmus.

Prüfung der officinellen Säure. Wegen anhängenden ätherischen Oeles ist dieselbe nicht farblos, sondern gewöhnlich gelblich gefärbt und von vanilleartigem Geruch. Sie muss in der Platinschale leicht schmelzen und in Form weisser, stechend riechender Dämpfe sich vollständig verflüchtigen. Bleibt ein Rückstand, so kann dieser aus kohlensaurem Kalk, Gyps u. dergl. bestehen. Die Säure muss in Kalilauge, Ammoniak und Kalkwasser leicht löslich sein und auf Zusatz von Salzsäure nach wenigen Augenblicken krystallinisch, nicht milchig gefällt werden. Ist ihr Hippursäure beigemengt, so hinterlässt sie bei'm Erhitzen in der Proberöhre eine kohlige, theerige Masse, gibt angenehm, nach Tonkabohnen riechendes öliges Destillat und mit Kalk geglüht Ammoniak.

Wäre die Benzoësäure mit Ammoniak zu einem Salze verbunden, so erkennt man dies bei'm Zusammenreiben mit Aetzkali an der Ammoniakentwickelung.

Auf einen Gehalt an Zimmtsäure prüft man die Benzoësäure durch fractionirte Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd aus der in Ammoniaklösung der Säure; zuerst fällt reines zimmtsaures Silberoxyd nieder, zuletzt benzoësaures Silberoxyd, in mitten der Fällung ein Gemisch der Silbersalze beider Säuren. Durch HS oder HCl trennt man das Silberoxyd von den organischen Säuren und prüft letztere nun auf Schmelzpunkt und auf ihr Verhalten zu übermangansaurem Kali, oder zu Bleihyperoxyd, oder chromsaures Kali und Schwefelsäure, oder Salpetersäure, wobei die Zimmtsäure dann einen Bittermandelölgeruch entwickelt, was bei Benzoësäure nicht der Fall ist.

Anwendung der Benzoësäure. Innerlich, in Pulverform.

Benzoësaure Salze. Die Benzoësäure ist einbasisch. Sie zersetzt die kohlensauren Salze in wässriger Lösung, aber aus einer weingeistigen Lösung des benzoësauren Kalis wird durch kohlensaures Gas kohlensaures Kali gefällt. Von den meisten übrigen Säuren wird die Benzoësäure aus ihren Salzen ausgeschieden, aus wässriger Lösung in Krystallflittern, aus den festen Salzen bei'm Erhitzen mit Phosphorsäure als Sublimat. Man kennt einfach und zweifach benzoësaure Salze; auch einige basische Salze.

Die meisten derselben sind krystallisirbar. Fast alle lösen sich in Wasser, die meisten sind darin leicht löslich, viele lösen sich in Weingeist. Die kalt gesättigten Lösungen der benzoësauren Alkalien und Erdalkalien geben auf Zusatz von Salpetersäure oder Salzsäure eine Abscheidung von Benzoësäure, da diese in Wasser schwer löslich ist.

Benzoësaures Ammoniumoxyd.

a) Neutrales. Zerfliessliches Salz; es krystallisirt schwierig und schmeckt scharf. Zerlegt sich bei'm Erhitzen in der Retorte in Wasser und Ben-

zonitril $C^{14}H^5N$ (ein nach Bittermandelöl riechendes Oel) von 1,007 spec. Gew. und bei 192° C. siedend = Cyanphenyl $C^{12}H^5,C^2N$.



$$H^4NO,C^{14}H^5O^3 = 4HO + C^{14}H^5N.$$

b) Saures benzoësaures Ammoniak. Krystallisirbar, schwer löslich in Wasser. Efflorescirt gern.

Benzoësaures Kali.

a) Neutrales. Blättchen und Nadeln, leicht löslich in Wasser, von scharfem, etwas brennenden Geschmack.

b) Saures Salz. Blättchen, in 10 Theilen Wasser löslich.

Benzoësaurer Baryt = $BaO,C^{14}H^5O^3 + 2HO$ (das Wasser entweicht bei 110° C.); bildet Nadeln oder Tafeln, ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser.

Benzoësaurer Kalk = $CaO,C^{14}H^5O^3 + 2HO$. Seideglänzende Nadeln, büschelig oder federig gruppirt, in 29 Theilen kalten Wasser löslich, von süsslichem und scharfen Geschmack.

Benzoësaures Bleioxyd.

a) Einfach saures = $PbO,C^{14}H^5O^3 + HO$. Weisse glänzende, in Wasser und Weingeist lösliche Blättchen.

b) Drittel saures Salz = $3PbO,C^{14}H^5O^3$. Weisses Pulver.

Benzoësaures-essigsaures Bleioxyd = $(2PbO,C^{14}H^5O^3) + 2(3PbO,C^4H^3O^3)$. Schweres kryst. Pulver, welches bei'm Digeriren von benzoës. Bleioxyd mit Bleiessig entsteht.

Benzoësaures Eisenoxyd.

Das basische Salz = $2Fe^2O^3,3C^{14}H^5O^3 + 15HO$ ist ein voluminöser fleischfarbiger Niederschlag, welcher durch neutrales benzoës. Ammoniak in einer mit Ammoniak bis zur tief dunkelrothen Färbung versetzten Eisenchloridlösung entsteht. Unlöslich in Wasser.

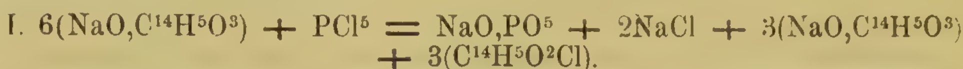
Benzoësaures Kupferoyd. Bläulicher Niederschlag oder blaugrüne Nadeln, etwas löslich in Wasser. Gibt bei trockener Destillation Benzin = $C^{12}H^6$, Carbolsäure $C^{12}H^6O^2$, Benzoësäure, benzoës. Phenyloxyd $C^{12}H^5O,C^{14}H^5O^3$ und ein bei 260° C. siedendes Oel, das bei'm Erhitzen mit Schwefelsäure in Carbolsäure und in den krystallisirbaren Kohlenwasserstoff $C^{10}H^4$ zerfällt. Bei nicht zu starker Erhitzung bleibt im Rückstande salicylsaures Kupferoxydul.

Benzoësaures Silberoxyd = $AgO,C^{14}H^5O^3$ (mit 47 Proc. Silber). Weisser schwammiger Niederschlag, aus siedender wässriger Lösung in glänzenden Blättchen krystallisirend. Lässt bei'm Glühen kohlehaltiges glänzendes Silber.

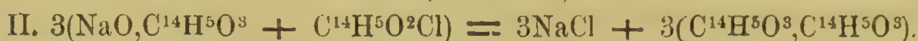
Benzoësaures Phenyloxyd = $C^{12}H^5O,C^{14}H^5O^3 = C^{26}H^{10}O^4$. Seine Bildung siehe bei benzoësaurem Kupferoxyd. Krystallisirt in weissen, rhombischen Prismen von Geraniumgeruch, schmilzt bei 66° C. und ist in der Hitze unverändert sublimirbar. Unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist. Mit weingeistiger Kalilösung behandelt, zerlegt es sich leicht in Benzoësäure und Phenol $C^{12}H^6O^2$. Liefert eine interessante Reihe von Substitutionsprodukten, in denen Chlor, Brom und Untersalpetersäure an die Stelle des Wasserstoffs getreten sind, z. B. benzoësaures Trinitrophenyloxyd $C^{12}H^2(NO^4)^3O,C^{14}H^5O^3$, nitrobenzoësaures Dibromphenyloxyd $C^{12}H^3Br^2O,C^{14}H^4(NO^4)O^3$, nitrobenzoësaures Dinitrophenyloxyd $C^{12}H^3(NO^4)^2O,C^{14}H^4(NO^4)O^3$ u. s. w.

Umwandlungsprodukte der Benzoësäure.

Benzoësäureanhydrid (wasserfreie Benzoësäure oder benzoësaure Benzoësäure) = $(C^{14}H^5O^3,C^{14}H^5O^3)$. Entsteht bei Einwirkung von Benzoylchlorid $C^{14}H^5O^2Cl$ auf oxalsaure oder benzoësaure Alkalien, sowie bei'm Erhitzen von PCl^5 mit trockenem benzoësauren Alkali.



I. $6(NaO,C^{14}H^5O^3) + PCl^5 = NaO,PO^5 + 2NaCl + 3(NaO,C^{14}H^5O^3) + 3(C^{14}H^5O^2Cl)$.



II. $3(NaO,C^{14}H^5O^3 + C^{14}H^5O^2Cl) = 3NaCl + 3(C^{14}H^5O^3,C^{14}H^5O^3)$.

Das Benzoësäureanhydrid krystallisirt in schiefen rhombischen Säulen, schmilzt bei 42° C. und destillirt bei 310° C. unzersetzt. Unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und Aether; die frische Lösung wirkt nicht auf Lacmus. Mit Wasser gekocht, löst es sich auf; die Lösung enthält nun gewöhnliches Benzoësäurehydrat.

Essigsaure Benzoësäure = $C^{14}H^5O^3,C^4H^3O^3$. Durch Einwirkung von PO^2Cl^3 auf trocknes essigsaures Kali dargestelltes Chloracetyl $C^4H^3O^2Cl$ wird mit trocknem benzoësauren Kali zusammengebracht. Ein neutral reagirendes Oel von Weingeruch; zerfällt bei'm Sieden in Essigsäureanhydrid und in Benzoësäureanhydrid. Mit Wasser gekocht, löst es sich zu gewöhnlicher Essigsäure und gewöhnlicher Benzoësäure auf.

Benzoëschwefelsäure = $2HO,C^{14}H^4O^2,S^2O^6$ (Berzelius) oder Benzoëunterschwefelsäure = $2HO,C^{14}H^4(SO^2)O^3,SO^3$ (Fehling) entsteht bei Einwirkung wasserfreier Schwefelsäure auf trocknes Benzoësäurehydrat $C^{14}H^6O^4$. Feste, krystallinische, an der Luft zerfliessliche Masse. Ihr Bleisalz = $2PbO, C^{14}H^4O^2,S^2O^6 + 4HO$ bildet in Wasser lösliche Nadeln, die bei 220° C. ihre 4HO verlieren.

Nitrobenzoësäure = $C^{14}H^5(NO^4)O^4 = HO,C^{14}H^4(NO^4)O^3$. Entsteht bei'm Erhitzen der Benzoësäure mit NO^5, bei Behandlung des Nitrobittermandelöls mit $HO,NO^5 + HO,SO^3$, bei Einwirkung der NO^5 auf Zimmtsäure, Cumol oder Drachenblut und bei Zersetzung der Nitrohippursäure durch Salzsäure. Farblose Blättchen, für sich erst bei 127° C., in Wasser schon unter 100° C. schmelzend; schon bei 110° C. beginnt sie, sich zu sublimiren. Löslich in 400 Th. kalten und in 10 Th. siedenden Wasser.

Dinitrobenzoësäure = $C^{14}H^4(NO^4)^2O^4$ entsteht bei Einwirkung von rauchender NO^5 und HO,SO^3 auf Benzoësäure. Krystallisirt in Blättchen und Nadeln.

Benzamsäure = $C^{14}H^5(H^2N)O^4 = HO,C^{14}H^4(H^2N)O^3$. Entsteht bei Einwirkung von H^4NS auf Nitrobenzoësäure. Weisse warzige Krystallanhäufungen, von süss-säuerlichem Geschmack, wenig in kaltem, reichlich in heissem Wasser löslich, lacmusröthend. Verhält sich zugleich wie eine Säure und wie eine Basis (Aehnlichkeit mit Glykokoll, d. i. mit Acetamsäure $C^4H^3(H^2N)O^4$).

Benzamsaures Silberoxyd = $AgO,C^{14}H^4(H^2N)O^3$ ist krystallisirbar.

Schwefelsaure Benzamsäure = $C^{14}H^5(H^2N)O^4,HO,SO^3 + 2HO$ bildet diamantglänzende Nadeln von intensivsüssem Geschmack; heisses Wasser zerlegt sie in Schwefelsäure und Benzamsäure. Mit $NaO,HO + CaO$ erhitzt, liefert die Benzamsäure C^2O^4,H^3N und Anilin $C^{12}H^7N$. Bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzamsäure entsteht die

Oxybenzoësäure = $C^{14}H^6O^6 = HO,C^{14}H^5O^5$. Diese mit Salicylsäure isomere Säure kryst. in wasserfreien rechtwinkeligen Prismen, ist mit

den Wasserdämpfen flüchtig, schmilzt bei 200°, sublimirt auch bei raschem Erhitzen fast unverändert, färbt Eisenoxydlösung nicht violett und liefert mit Kalk destillirt Phenol $C^{12}H^6O^2$ und Kohlensäure.

Paraoxybenzoësäure $= C^{14}H^6O^6 + 2HO$ (lufttrocken); $C^{14}H^6O^6$ (bei 100° C.); entdeckt von Saytzeff 1863. Entsteht bei'm Erhitzen der Anissäure $C^{16}H^8O^6$ mit HJ neben Jodmethyl C^2H^3J; nach Hlasiwetz und Barth auch bei'm Schmelzen von Aloë, Benzoëharz und Drachenblut mit Kalihydrat. Sie krystallisirt in monoklinischen Prismen; wasserfrei schmilzt sie bei 210° C. unter theilweiser Zersetzung, erstarrt bei 170° bis 160° C.; schmeckt sauer, löst sich in 126 Theilen Wasser bei 15° C., leichter in heissem Wasser, Alkohol und Aether und fällt Fe^2Cl^3 gelb. Zerlegt sich bei'm Erhitzen leicht in Phenol und Kohlensäure. Ihre Salze haben die Formel $MO,C^{14}H^5O^5$.

Mono-, Di- und Trichlorbenzoësäure ($C^{14}H^5ClO^4$ — $C^{14}H^4Cl^2O^4$ und $C^{14}H^3Cl^3O^4$) entstehen bei'm Kochen der Benzoësäure mit Chlorkalk, die Monochlorbenzoësäure auch bei'm Kochen der $C^{14}H^6O^4$ mit $HCl + KO,ClO^5$. In der Kälte einwirkendes Chlorgas greift die Benzoësäure nicht an.

Benzoylchlorid $C^{14}H^5O^2Cl$ ($= C^{14}H^6O^4 + HCl - 2HO$) entsteht sowohl bei Einwirkung des Chlors auf Bittermandelöl, als auch bei'm Erhitzen von Benzoësäure mit Phosphorchlorid, oder benzoësaurer Salze mit PO^2Cl^3 (siehe bei Bittermandelöl). Mit Wasser zerlegt es sich wieder in HCl und Benzoësäure. Mit Cyanquecksilber destillirt gibt es

Benzoylcyanid $= C^{14}H^5O^2,C^2N$ (tafelförmige Krystalle, die bei 31° C. schmelzen, bei 207° C. sieden, zu Thränen reizten und entfernt nach Zimmtöl riechen). Mit Ammoniakgas zusammentreffend gibt das Benzoylchlorid Salmiak und Benzamid $C^{14}H^5O^2,H^2N$. (Perlglänzende Blätter oder Nadeln, bei 115° C. schmelzend; ihr Dampf riecht bittermandelölähnlich. Mit Kalilauge gekocht liefert es H^3N und benzoësaures Kali.)

Im Thierorganismus wird die Benzoësäure in Hippursäure (d. i. in Glykokollbenzoësäure) umgewandelt.

Die Dämpfe der Benzoësäure, durch ein mit Bimsteinstückchen gefülltes glühendes Rohr geleitet, zerfallen in Benzin $C^{12}H^6$ und C^2O^4; auch Naphtalin $C^{20}H^8$ bildet sich dabei ($2C^{12}H^6 = C^{20}H^8 + C^4H^4$).

Toluol.

Syn.: Benzylwasserstoff (Cannizzaro), Benzoën (Deville), Dracyl (Glénard und Boudault), Heptacarbure quadrihydrique (Couërbe), Retinnaphta (Pelletier und Walter), Toluën (Cahours), Tole (Gmelin).

Formel $= C^{14}H^8 = C^{14}H^7,H$. Aequivalent $= 92$.

Bildet sich bei der trockenen Destillation des Tolubalsams, des Drachenbluts, des Harzes von Pinus maritima, des Holzes und der Steinkohlen, in deren Theer es vorkommt, bei Erhitzung der Toluylsäure von Noad $= C^{16}H^8O^4$ mit Kalk; bei Einwirkung kochender Kalilauge auf Benzalkohol etc.

Zur Darstellung dient am besten das leichte Steinkohlentheeröl des Handels, das reichlich Toluol und höher siedende Kohlenwasserstoffe, aber nur wenig Benzol enthält. Man rectificirt es, sammelt die zwischen 100° und 120° C. destillirten Antheile für sich, schüttelt sie mit ihrem halben Gewicht HO,SO^3 und rectificirt wiederholt. Das von 108°—111° C. Destillirende ist ziemlich reines Toluol.

Eigenschaften. Farbloses, sehr dünnflüssiges, stark lichtbrechendes Oel von benzinähnlichem angenehmen Geruch und brennendem Geschmack. Noch bei — 20° C. flüssig. Spec. Gew. = 0,864 bei 23° C. Siedet bei 111° C. (Wilbrand und Beilstein, Hugo Müller, Fittig und Tollens). Nicht merklich löslich in Wasser, wenig löslich in Weingeist, leicht löslich in Aether. Löst die meisten Harze.

Durch Chlor wird es in Monochlortoluol $C^{14}H^7Cl$ (= Benzylchlorid), Dichlortoluol $C^{14}H^6Cl^2$ und Hexachlortoluol $C^{14}H^2Cl^6$ (seideglänzende Krystalle) verwandelt.

A. W. Hofmann führte das Toluol durch Einwirkung von CrO^3 in Benzoësäure über.

Durch rauchende Salpetersäure verwandelt man es in der Kälte in

Nitrotoluol = $C^{14}H^7NO^4$ (farblose Flüssigkeit von Bittermandelölgeruch, 1,180 spec. Gew. und bei 225° C. siedend); in der Wärme in

Dinitrotoluol = $C^{14}H^6(NO^4)^2$, nadelige Krystalle, die bei 71° C. schmelzen. Schwefelammonium bildet aus Nitrotoluol die Basis Toluidin $C^{14}H^9N$ und aus Dinitrotoluol die kryst. Basis Nitrotoluidin $C^{14}H^6(NO^4)H^2N$.

Das Toluidin = $C^{14}H^9N$ = $C^{14}H^7,H^2N$ bildet farblose Blättchen, schmelzbar bei 40° C. zu weinartig riechender, stark lichtbrechender Flüssigkeit, welche Fichtenholz gelb färbt, bei 198° C. siedet und mit Säuren krystallisirbare Salze gibt.

Durch Salpetersäure lässt sich aus Toluol Oxytolsäure = $C^{14}H^6O^6$ = $HO,C^{14}H^5O^5$ erhalten (isomer mit Salicylsäure und Oxybenzoësäure). Farblose Nadeln, die bei 180° C. schmelzen und unzersetzt sublimiren.

Toluylalkohol, Toluylaldehyd und Toluylsäure.

Wird Cymen $C^{20}H^{14}$ mit verdünnter Salpetersäure oxydirt, so liefert es, wie Noad 1847 fand, Toluylsäure $C^{16}H^8O^4$, eine der Benzoësäure homologe Säure, die mit Aetzbaryt gemengt bei'm Erhitzen in C^2O^4 und Toluol $C^{14}H^8$ zerfällt.

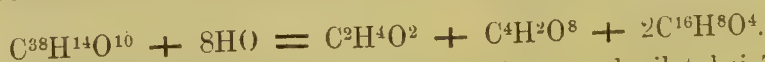
Den Toluylaldehyd $C^{16}H^8O^2$ stellte Cannizzaro 1862 durch Destillation eines Gemenges aus ameisensaurem und toluylsauren Kalk dar. Bei Behandlung des Toluylaldehyds mit alkoholischem KO,HO liefert derselbe toluylsaures Kali $KO,C^{16}H^7O^3$ und Toluylalkohol $C^{16}H^{10}O^2$.

Toluylalkohol = $C^{16}H^9O,HO$, krystallisirt in weissen Nadeln, schmilzt bei 59° C., siedet unzersetzt bei 217° C. und löst sich in heissem Wasser; wird durch NO^5 zu Toluylaldehyd oxydirt, gibt mit HCl-gas behandelt ölförmiges Toluylchlorür $C^{16}H^9Cl$ und mit weingeistigem Cyankalium öliges Toluylcyanür, welches durch Kalilauge in H^3N und die Säure $C^{18}H^{10}O^4$ zerlegt wird.

Toluylaldehyd = $C^{16}H^8O^2$ ist ein farbloses Oel von pfefferartigem Geruch, unzersetzt bei 204° C. siedend. Oxydirt sich an der Luft rasch zu Toluylsäure.

Toluylsäure = $C^{16}H^8O^4$ = $HO,C^{16}H^7O^3$. Aus dem Aldehyd erhalten dicke harte Krystalle, aus Cymen gewonnen dünne biegsame Nadeln. Beide Modificationen schmelzen zwischen 77° und 79° C., sieden bei 264° C. und sind unzersetzt sublimirbar.

A. Strecker und Fr. Möller fanden 1858 in der Cetraria vulpina Norwegens die in gelben Nadeln kryst. Vulpinsäure $C^{38}H^{14}O^{10}$, welche mit BaO,HO behandelt in Methylalkohol, Oxalsäure und Toluylsäure zerfällt:



$$C^{38}H^{14}O^{10} + 8HO = C^2H^4O^2 + C^4H^2O^8 + 2C^{16}H^8O^4.$$

Diese Toluylsäure bildet breite Blättchen, schmilzt bei 76°,5 C. und siedet bei 265°,5 C. (Alphatoluylsäure).

Cannizzaro stellte eine der Toluylsäure isomere Säure durch Kochen des Benzylcyanids $C^{14}H^7C^2N$ mit Kalilauge dar. Diese Betatoluylsäure krystallisirt in weissen Nadeln und perlglänzenden Blättchen, schmilzt unterhalb

100° C., sublimirt aber nicht wie die andere Toluylsäure in Blättchen, sondern bleibt ölig und fliesst ins Sublimirgefäss zurück.

Bei'm Durchgang durch den Thierorganismus wird die Toluylsäure in Tolursäure = $C^{20}H^{11}NO^6$ (= Glykolltoluylsäure) verwandelt.

Tolubalsam.

Balsamum tolutanum. Beaume de Tolu.

Von Myrospermum (Myroxylon) tolutanum, einer in Columbien (Südamerika) wachsenden baumartigen Sophoree (Papilionacee). Frisch terpenthinartig, blassgelb bis goldgelb, Balsamum tolutanum album. Mit dem Alter wird er bräunlich und hart, Bals. tolut. siccum.

Von angenehmem, citron- und jasminartigen Geruch, gewürzigem, süsslichen und harzigen Geschmack. Völlig löslich in Alkohol.

Enthält nach Scharling:

1) das ätherisch-ölige Tolen = $C^{12}H^9$, bei 170° C. siedend (beträgt nur 1 Proc. des Tolubalsams), an der Luft leicht in das Harz $C^{36}H^{27}O^6$ übergehend;
2) Toluharz $C^{36}H^{20}O^{10}$;
3) Zimmtsäure und
4) Benzoësäure (kein Cinnameïn).

Mit Bimsteinpulver gemengt und destillirt, gibt der Tolubalsam Toluol $C^{14}H^8$, benzoësauren Methyläther $C^2H^3O.C^{14}H^5O^3$ und Phenol $C^{12}H^6O^2$ (Scharling).

Nach E. Kopp enthält der Tolubalsam:

1) das ätherisch-ölige Tolen = $C^{20}H^{16}$, leichtflüssig, farblos, von Elemigeruch, Pfeffergeschmack, 0,838 spec. Gew. bei 10° C. und 154°—160° C. Siedepunkt. Mit Luft in Berührung, färbt es sich und verharzt rasch;
2) Alphatoluharz $C^{36}H^{18}O^8$, leicht löslich in Alkohol;
3) Betatoluharz, schwer löslich in Alkohol und
4) freie Zimmtsäure.

Anwendung. Zur Bereitung eines aromatischen Syrups.

Benzoë (Resina Benzoës).

Aus dem Stamme und den Aesten des auf Borneo, Java und Sumatra wachsenden Styrax Benzoïn fliesst ein Balsam, der zu Benzoë erhärtet. Diese gelangt in grossen spröden Harzstücken in

den Handel. Auf dem Bruch zeigen die Stücken derselben ein Gemenge von braunen, rothen und weissen Stückchen und Körnern, die zuweilen Mandelform besitzen (Benzoë amygdaloïdes). Auf dem Bruche ist die Benzoë fettglänzend.

Spec. Gew. 1,062 bis 1,063. Geruch eigenthümlich, vanilleartig, Geschmack scharf balsamisch. Löslich in Weingeist, mit Hinterlassung beigemengter Rindenstückchen.

Nach Unverdorben enthält die Benzoë 3 Harze (α, β, γ) und Benzoësäure. Mit KO,CO^2 und HO ausgekocht, lösen sich Benzoësäure und Gammaharz; aus dem ungelösten Antheile zieht Aether das Alphaharz aus und aus dem Rückstande nimmt Weingeist das Betaharz auf. Alpha- und Betaharz lösen sich auch in Kalilauge. Nach E. Kopp beträgt das Alphaharz 48 bis 52 Proc., das Betaharz 25—28 Proc., das Gammaharz bis $3\frac{1}{2}$ Proc.; ausserdem fand er 0,5—0,8 Proc. eines braunen Harzes (Deltaharz) und 14 Proc. Benzoësäure.

Stoltze fand gegen 18 Proc. Benzoësäure, Kolbe in mancher Benzoë auch etwas Zimmtsäure; das ätherische Oel beträgt nur wenig und ist noch nicht näher analysirt.

Die Benzoëharze sind von Mulder und van der Vliet, von Johnston und Frémy Elementaranalysen unterworfen worden, die jedoch wenig Uebereinstimmung unter einander zeigen. H. Ludwig berechnet aus jenen Zahlen für das Betaharz die Formel $C^{28}H^{14}O^6$, für das Gammaharz $C^{36}H^{24}O^6$ und für das Alphaharz $C^{36}H^{24}O^6 + C^{28}H^{14}O^6$. Durch Oxydation entstünden dann aus $C^{28}H^{14}O^6$ 2 Aequivalente Benzoësäure ($C^{28}H^{12}O^8$) und aus $C^{36}H^{24}O^6$ 2 Aeq. Zimmtsäure ($C^{36}H^{16}O^8$).

E. Kopp erhielt in der That bei Behandlung der Benzoëharze mit NO^5 oder mit CrO^3 Bittermandelöl und Benzoësäure, ausserdem Pikrinsäure, Ameisensäure, Blausäure und Kohlensäure.

Hlasiwetz erhielt 1864 und 1865 aus der Benzoë durch Schmelzen mit KO,HO Benzoësäure, Paraoxybenzoësäure, Protocatechusäure $C^{14}H^6O^8$ Oxyphensäure, Protocatechu-Paraoxybenzoësäure=$C^{28}H^{12}O^{14}$ und viel Essigsäure.

Zimmtalkohol, Zimmtaldehyd und Zimmtsäure.

Geschichtliches. Die Zimmtsäure beobachtete 1780 B. Trommsdorff in altgewordenem Zimmtwasser und nannte sie krystallisirtes

Zimmtsalz. Später fand man solches „Salz" in ätherischem Zimmtöl, hielt es aber für Benzoësäure oder gar für Campher. Bizio erkannte 1826 die Verschiedenheit dieser Säure von der Benzoësäure und Dumas und Peligot ermittelten 1834 ihre Zusammensetzung, sowie die des Zimmtöls, dessen Aldehydnatur sie feststellten.

In dem von Bonastre 1827 im Storax entdeckten Styracin wies Strecker die Gegenwart von Zimmtsäure und Zimmtäther nach und stellte mit Toel die Alkohol-Natur des schon von Simon gefundenen Styracols (= Zimmtalkohol) fest. Das von Plantamour 1838 entdeckte Perubalsamöl ist zimmtsaurer Benzäther (siehe oben bei Benzalkohol).

Formelbeziehungen.

Zimmtalkohol = $C^{18}H^{10}O^{2}$ — H^{2} = Zimmtaldehyd $C^{18}H^{8}O^{2}$ und $C^{18}H^{8}O^{2}$ + O^{2} = Zimmtsäure $C^{18}H^{8}O^{4}$.

Styracin = $C^{18}H^{10}O^{2}$ + $C^{18}H^{8}O^{4}$ — 2HO = $C^{18}H^{9}O,C^{18}H^{7}O^{3}$ = $C^{36}H^{16}O^{4}$.

Perubalsamöl oder Cinnameïn = $C^{14}H^{7}O,C^{18}H^{7}O^{3}$ = zimmtsaurer Benzyläther.

Styrol = $C^{16}H^{8}$ entsteht aus $C^{18}H^{8}O^{4}$ (Zimmtsäure) — $C^{2}O^{4}$.

Zimmtalkohol.

Syn.: Styron, Styracol, Styraxalkohol, Styryloxydhydrat.

Formel. $C^{18}H^{10}O^{2}$ = $C^{18}H^{9}O,HO$. Aequivalent = 134.

Vorkommen. Im Storax (von Styrax liquida). Dieser grünlich-braungraue, dickflüssige, klebende Balsam besitzt Benzoë- und Vanillegeruch und enthält neben einem noch nicht untersuchten Harze das ätherisch-ölige Styrol oder Cinnamol = $C^{16}H^{8}$, den festen Kohlenwasserstoff Metastyrol = $C^{32}H^{16}$, freie Zimmtsäure $C^{18}H^{8}O^{4}$ und das krystallisirbare Styracin $C^{36}H^{16}O^{4}$ (d. i. zimmtsauren Zimmtäther $C^{18}H^{9}O,C^{18}H^{7}O^{3}$).

Darstellung von Styracin und Zimmtalkohol (Styron).

Man digerirt bei höchstens 30° C. flüssigen Storax mit 6 Th. verdünnter Natronlauge, bis der Rückstand farblos geworden ist, wäscht letzteren mit Wasser, trocknet und löst ihn in Aether-Weingeist. Aus der mit Thierkohle entfärbten Lösung krystallisirt bei'm Verdunsten das Styracin (Gössmann); es kann aus Benzol umkrystallisirt werden (Ramdohr).

(Aus der Natronlösung gewinnt man das Styrol durch Destillation und die Zimmtsäure durch Fällung mit HCl.)

Zur Abscheidung des Zimmtalkohols destillirt man nach Toel Styracin mit überschüssiger concentrirter Kalilauge. Aus dem milchigen Destillate krystallisirt bei'm Stehen das meiste Styron heraus; durch Sättigen mit NaCl und Aether gewinnt man den Rest desselben. In der Retorte bleibt zimmtsaures Kali. Besser dient eine Kupferblase zur Destillation. Die Kalilauge muss hierzu 1,2, die Natronlauge 1,15 spec. Gew. haben.

Eigenschaften des Zimmtalkohols. Weisse seideglänzende Nadeln von angenehmem Hyacinthengeruch, bei 33° C. schmelzend und bei 250° C. siedend. Unzersetzt flüchtig. Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Weingeist und Aether. Die heiss bereitete Lösung trübt sich bei'm Erkalten milchig wegen des in feinsten Tröpfchen ausgeschiedenen Zimmtalkohols, die bald krystallinisch erstarren, wobei die Flüssigkeit sich klärt. Mit Platinschwarz gemengt der Luft dargeboten, verwandelt sich das Styron nach einigen Tagen in Zimmtaldehyd (Strecker). Mit CrO^{3} behandelt, liefert der Zimmtalkohol Zimmtsäure und Benzaldehyd (Wolff). Mit MnO^{2} und SO^{3} erhitzt gibt er ebenfalls Bittermandelöl (Toël); mit NO^{5} oxydirt Nitrozimmt-

säure, Bittermandelöl und Benzoësäure (die ersteren bei Anwesenheit von Harnstoff, der die Reaction mässigt) (Wolff).

Zimmtäther oder Styryloxyd = $C^{18}H^{9}O,C^{18}H^{9}O$, durch Behandlung des Styrons mit BO^{3} erhalten, ist ein schweres dickes Oel von Zimmtgeruch.

Styrylchlorid = $C^{18}H^{9}Cl$ und Styryljodid = $C^{18}H^{9}J$ sind aromatische Oele.

Styrylamin = $C^{18}H^{9},H^{2}N$ bildet farblose Krystalle von bitterem Geschmack (Ramdohr).

Zimmtsaurer Zimmtäther oder Styracin.

Syn.: Zimmtsaurer Styryläther, Zimmtsaures Styryloxyd, Metacinnameïn.

Formel. $C^{18}H^{9}O,C^{18}H^{7}O^{3} = C^{36}H^{16}O^{4}$. Aequivalent = 264.

Vorkommen. Im flüchtigen Storax und im Perubalsam.

Darstellung. Siehe bei Zimmtalkohol.

Eigenschaften. Das Styracin krystallisirt in farblosen 4seitigen Nadeln, die zu Büscheln, Sternchen und Kugeln gruppirt sind. Schmilzt bei 44° C.; es bleibt dann eine Zeit lang bei gewöhnlicher Temperatur ölig und zeigt in flüssiger Form bei 16°,5 C. das spec. Gew. = 1,085. Bei gewöhnlichem Luftdruck mit den Wasserdämpfen nicht zu verflüchtigen; mit überhitztem Wasserdampf lässt es sich bei etwa 180° C. überdestilliren. Unlöslich in Wasser, löslich in 21 Theilen kalten und 3 Theilen siedenden Weingeist von 0,825 spec. Gew. Mit Wasser gemischt wird diese Lösung milchig. Löslich in 3 Theilen kalten Aether. In Weingeist gelöst und mit überschüssigem NaO,HO gemischt, gerinnt das Gemisch durch Abscheidung von zimmtsaurem Natron, während Zimmtalkohol (Styron) in Lösung bleibt. Mit Kalihydrat-Kalk erhitzt, liefert das Styracin unter Entwickelung von H-gas Zimmtsäure, die an KO gebunden bleibt. Mit CrO^{3} erwärmt gibt es Bittermandelöl, Benzoësäure und Harz. Mit NO^{5} destillirt liefert es Blausäure und Bittermandelöl im Destillate und Benzoësäure, Nitrobenzoësäure, Pikrinsäure und Harz im Retortenrückstande.

Zimmtaldehyd.

Syn.: Reines Zimmtöl. Reines Cassiaöl. Cinnamylwasserstoff.

Formel. $C^{18}H^{8}O^{2} = C^{18}H^{7}O^{2},H = (C^{14}H^{5}O,C^{4}H^{3}O) = (C^{16}H^{8},C^{2}O^{2})$ etc.

Vorkommen. Zimmtaldehyd findet sich neben wechselnden Mengen von Kohlenwasserstoffen im Zimmtöl und Cassiaöl, so wie im Zimmtblüthenöl, aber nicht im Zimmtblätteröl.

Das officinelle Zimmtöl, Oleum Cinnamomi ceylanici wird aus dem Abfall der Zimmtrinde durch Destillation mit Wasser bereitet. Es erscheint farblos, wenn bei Abschluss der Luft destillirt wurde.

Das käufliche Oel ist blassgelb und wird mit dem Alter röthlichgelb bis bräunlichroth. Sein Geruch ist fein zimmtartig, der Geschmack süsslich aromatisch und beissend scharf. Etwas dickflüssig. Noch bei — 25° C. klar und flüssig. Mit dem Alter scheidet sich gebildete Zimmtsäure in Krystallen aus. Spec. Gew. des frischen Oeles = 1,006 bis 1,044, des älteren 1,053 bis 1,091. Siedet bei 220° C. Frisches Oel reagirt neutral,älteres sauer. Mit Weingeist von 0,85 bei 22° C. in jedem Verhältniss mischbar. Mit NO^5 gemischt nimmt es Bittermandelölgeruch an (Zeller).

Cassiaöl, Oleum Cinnamomi, ist dickflüssig, mehr bräunlich, als röthlich, Geruch zimmtartig, aber weniger fein, Geschmack weniger süss, viel mehr brennend als der des ceylanischen. Bei —20° C., ja zuweilen schon bei —5° C. trübt es sich. Spec. Gew. bei 15°,5 C. = 1,0297 (Gladstone), bei 20° C. = 1,044 bis 1,095, bei frischem Oel des Handels = 1,060. Reaction wie bei'm ceylanischen Oel (Zeller).

Das Stearopten des Cassiaöls = $C^{56}H^{30}O^{10}$, von Rochleder und Schwarz Benzhydrol genannt, bildet farb- und gegeruchlose spröde Blättchen, die leicht schmelzen. Mit Kalilauge destillirt, gibt es ein schweres gelbes Oel, vom Geruch einer Emulsion der süssen Mandeln und der Formel $C^{42}H^{22}O^{11}$ (vielleicht = $C^{56}H^{28}O^{15}$) während bei'm Kali Harz zurückbleibt.

Abscheidung des Zimmtaldehyds aus Zimmtöl oder Cassiaöl.

Man schüttelt das Oel mit 4 Volumen einer Lösung des schwefeligsauren Kalis von 1,24 spec. Gew., presst die entstandenen Krystalle des schwefligsauren Zimmtaldehydkalis (silberglänzende Schüppchen) zwischen Papier, wäscht sie mit kaltem Weingeist, so lange dieser gelb gefärbt abläuft und löst sie in verdünnter SO^3 bei gelinder Wärme; der Zimmtaldehyd begibt sich ölig an die Oberfläche.

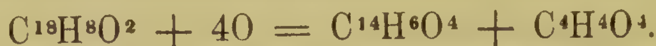
Der Zimmtaldehyd bildet sich: bei Oxydation des Zimmtalkohols unter Vermittelung des Platinmohrs, ferner nach Chiozza bei'm Einleiten von HCl-gas in ein Gemisch aus Bittermandelöl und Aldehyd: $C^{14}H^{6}O^{2} + C^{4}H^{4}O^{2} + HCl = (C^{14}H^{5}O,C^{4}H^{3}O) + (HCl,2HO)$ und nach Piria bei Destillation eines Gemenges von ameisensaurem mit zimmtsaurem Kalk: $CaO,C^{2}HO^{3} + CaO,C^{18}H^{7}O^{3} = 2(CaO,CO^{2}) + C^{18}H^{8}O^{2}$.

Aus C^2O^2 der zersetzten Ameisensäure und $C^{16}H^8$ der zersetzten Zimmtsäure wird $C^{18}H^8O^2$.

Eigenschaften. Der reine Zimmtaldehyd ist ein farbloses ätherisches Oel, schwerer als Wasser und mit den Dämpfen desselben unzersetzt destillirbar.

Gibt mit conc. NO^5 farblose Krystalle $= C^{18}H^8O^2,NO^5$, mit HClgas das dickölige $C^{18}H^8O^2,HCl$ und mit sauren schwefligs. KO,NaO und H^4NO kryst. Verbindungen. Er verschluckt rasch Sauerstoffgas und bildet damit Zimmtsäure: $C^{18}H^8O^2 + O^2 = C^{18}H^8O^4$.

Mit NO^5 erhitzt, liefert er Bittermandelöl und Benzoësäure, mit Chlorkalklösung gekocht, benzoësauren Kalk und mit CrO^3 behandelt Benzoësäure und Essigsäure



$$C^{18}H^8O^2 + 4O = C^{14}H^6O^4 + C^4H^4O^4.$$

Mit trocknem H^3N-gas gibt der Zimmtaldehyd das krystallisirbare Hydrocinnamid $C^{54}H^{24}N^2 = (C^{18}H^8)^3N^2$.

Zimmtsäure.

Syn.: Cinnamylsäure, Acide cinnamique.

Formel $= C^{18}H^8O^4 = HO,C^{18}H^7O^3 = HO,C^{18}H^7O^2,O = C^{14}H^5(C^4H^3)O^4 = C^{14}H^5(C^4H^3O^2)O^2 = HO,C^4H^2,C^{14}H^5O^2,O$ u. a.

Geschichtliches. Siehe S. 364.

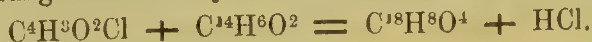
Vorkommen. Im altgewordenen Zimmtöl und Zimmtwasser, im Perubalsam, im flüssigen Storax, im Tolubalsam, in mancher Benzoë neben Benzoësäure, im Cinnameïn und Styracin.

Bildung. Durch Oxydation des Zimmtalkohols (Styrons) und Zimmtaldehyds (Zimmtöls); durch Zerlegung des Styracins (zimmtsauren Zimmtäthers) und Cinnameïns (zimmtsauren Benzyläthers) mittelst Alkalien; durch Einwirkung des Chloracetens C^4H^3Cl auf benzoësauren Baryt bei 100° C. in verschlossener Röhre:



$$C^4H^3Cl + BaO,C^{14}H^5O^3 = BaCl + C^{18}H^8O^4$$

und durch Erhitzung von Acetylchlorid $C^4H^3O^2Cl$ mit Benzaldehyd:



$$C^4H^3O^2Cl + C^{14}H^6O^2 = C^{18}H^8O^4 + HCl.$$

Darstellung.

1) Man löst den kryst. Absatz aus altem Zimmtöl in siedendem Wasser, filtrirt und bringt die Lösung zum Krystallisiren.

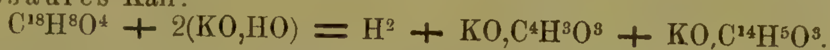
2) Man übergiesst flüssigen Storax mit concentrirter Lösung von NaO,CO^2, fügt hinreichend CaO,HO hinzu, kocht mehre Stunden lang unter Ersatz des verdampften Wassers, decantirt, wäscht den Rückstand aus, wiederholt diese Operation einigemale, fällt die vereinigten und etwas concentrirten Auszüge durch Salzsäure und reinigt die ausgeschiedene, ausgepresste Zimmtsäure durch Lösen in NaO,CO^2 und abermaliges Fällen mit Salzsäure (Löwe).

Eigenschaften. Die Zimmtsäure krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, fettglänzenden, gypsähnlichen Säulen des 2- und 1gliedrigen Systems. Geruchlos, anfangs geschmacklos, dann von süsslichem, brennenden, stechenden und kratzenden, aber nicht sauren Geschmack. Lacmusröthend. Spec. Gew. = 1,195. Schmilzt bei 137° C. zu Oel, erstarrt bei 135° C. zur spiessig kryst. Masse und siedet bei 293° C. bei 0,755 M. B. Unzersetzt flüchtig, dabei in glänzenden Blättchen sublimirend, unter Verbreitung stechend riechender hustenerregender Dämpfe. Sehr wenig löslich in kaltem, leicht löslich in siedendem Wasser, löslich in 4⅓ Th. absoluten Alkohol bei 20° C., sehr leicht löslich in Aether. Auf Platinblech erhitzt, verbrennt sie mit russender Flamme.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Zimmtsäure zu gelber bis brauner Flüssigkeit. Mit PbO^2 und Wasser gekocht, entwickelt die Zimmtsäure Geruch nach Bittermandelöl, das Gemisch färbt sich gelb und enthält Benzoësäure an PbO gebunden (Unterschied der Zimmtsäure von der Benzoësäure, welche letztere hierbei keinen Geruch nach Bittermandelöl entwickelt Stenhouse). Auch mit KO,Cr^2O^6 und SO^3,HO destillirt, liefert die Zimmtsäure Bittermandelöl, dessen Geruch schon bei gewöhnlicher Temperatur an dem Gemisch bemerklich wird.

Salpetersäure verwandelt die Zimmtsäure zuerst in Bittermandelöl, dann in Benzoësäure und Nitrobenzoësäure.

Mit KO,HO geschmolzen, gibt die Zimmtsäure H-gas, essigsaures und benzoësaures Kali:



$$C^{18}H^8O^4 + 2(KO,HO) = H^2 + KO,C^4H^3O^3 + KO,C^{14}H^5O^3.$$

Bei der trockenen Destillation der zimmtsauren Salze tritt Bittermandelöl auf; zimmtsaure Alkalien liefern dabei kohlensaures Alkali, Cinnamen $C^{16}H^8$ und Benzin $C^{12}H^6$.

Zimmtsaurer Kalk, mit ameisensaurem Kalk erhitzt, gibt im Destillate Zimmtaldehyd (Piria).

Zimmtsaures Kali, -Natron und Baryt sind krystallisirbar, leicht löslich in Wasser.

Zimmtsaurer Kalk $= CaO,C^{18}H^7O^3 + 3HO$ bildet Nadeln, schwerer löslich in Wasser, als benzoësaurer Kalk.

Zimmtsaures Eisenoxyd ist ein gelber Niederschlag.

Zimmtsaures Bleioxyd ist ein in Wasser sehr wenig lösliches weisses Pulver.

Zimmtsaures Silberoxyd $= AgO,C^{18}H^7O^3$ (mit 42,4 Proc. Ag) ist das am wenigsten lösliche Salz der Zimmtsäure.

Zimmtsaure Alkalien bewirken in Manganoxydulsalz-Lösung einen weissen, bald gelblich und krystallinisch werdenden Niederschlag (benzoësaure Salze fällen MnO-salze nicht).

Zimmtsäureäther $= C^4H^5O,C^{18}H^7O^3$ entsteht bei Einwirkung von HCl auf weingeistige Lösung der Zimmtsäure. Wasserhelles, stark lichtbrechendes Oel von Citronen- und Zimmtgeruch, 1,066 spec. Gew. und 267° C. Siedepunkt.

Zimmtsaurer Zimmtäther (zimmtsaurer Styryläther oder Styracin) $= C^{18}H^9O,C^{18}H^7O^3$, siehe bei Zimmtalkohol.

Zimmtsaurer Benzyläther $= C^{14}H^7O,C^{18}H^7O^3 = C^{32}H^{14}O^4$ ist gleichbedeutend mit Cinnameïn oder Perubalsamöl.

Perubalsam.

Man unterscheidet schwarzen und weissen Perubalsam; nur der erstere ist officinell.

Schwarzer Perubalsam. Balsamum peruvianum nigrum, Sansalvadorbalsam. Wird nach dem Berichte Dorat's an Hanbury (Canstatt's Jahresb. 1863. Abth. I. S. 58) allein von Myroxylon Pereirae Klotzsch in San Salvador gewonnen. Die Rinde des Baumes wird an vier kreuzweise gegeneinander überliegenden Stellen mit dem Axtrücken so geklopft, dass sie sich vom Stamme loslöst. Die vier dazwischen liegenden Stellen werden erst im darauffolgenden Jahre ebenso in Angriff genommen. Nach einigen Tagen werden die nur theilweise abgelösten Rindenstücken durch an den Baum gehaltene flammende Holzbündel bis zum Verkohlen erhitzt, um das Ausfliessen des Balsams aus dem Stamme zu bewirken. Kurze Zeit darauf wird der ausgeflossene hellgelbe Balsam durch angedrückte Zeuglappen aufgenommen und diesen durch Kochen mit Wasser und Auswringen entzogen. Der durch das Kochen dunkelgewordene Balsam hat sich im Wasser zu Boden gesetzt; nach Entfernung des Wasser giesst man ihn in mit Pisangblättern umgebene Calabassen, verstopft diese mit Pisangblättern und bringt sie so zum nächsten Markte. Ein gesunder Baum kann wohl 30 Jahre lang Balsam geben.

Der Perubalsam hat Syrupsconsistenz, ist in dünnen Schichten braunroth bis schwarzbraun durchscheinend, von angenehmem Geruch nach Benzoë und Vanille, von bitterlichem und anhaltend scharf kratzenden Geschmack. An der Luft nicht austrocknend. Spec. Gew. 1,15 bei gewöhnlicher Temperatur. Beginnt bei 287° C. zu sieden, aber gleichzeitig auch sich zu zersetzen; bei 325° C. tritt Verkohlung desselben ein. Unlöslich in Wasser, doch etwas Zimmtsäure an dasselbe abgebend. In absolutem Alkohol in jedem Verhältniss löslich; mit dem Wassergehalt des Weingeists nimmt dessen Lösungsvermögen für Perubalsam ab, so dass Weingeist von 0,833 nur noch ⅕ seines Gewichts davon aufnimmt. Aether löst ihn nur theilweise. Kalilauge entzieht ihm Harz und Zimmtsäure und lässt ein braunes Oel zurück. Mit Wasser destillirt, gibt er kein ätherisches Oel ab.

Als Bestandtheile des schwarzen Perubalsams kennt man:

1) Perubalsamöl (Cinnameïn, zimmtsauren Benzäther) = $C^{14}H^7O,C^{18}H^7O^3$, gegen 70 Procent;

2) Perubalsamharz, welches nach Scharling in der Hitze Styrol = $C^{16}H^8$ liefert. Stoltze fand im Perubalsam

21 Procent in Alkohol leicht lösliches und 2½ Proc. darin wenig lösliches Harz;

3) Styracin (zimmtsauren Zimmtäther: Metacinnameïn Frémy) = $C^{18}H^9O.C^{18}H^7O^3$;

4) Zimmtsäure = $C^{18}H^8O^4$, (keine Benzoësäure, Frémy);

5) Styrol = $C^{16}H^8$ (nach Limprichts Angabe);

6) Extractivstoffe, Farbstoffe und etwas Wasser.

Cinnameïn oder Perubalsamöl.

Syn.: Zimmtsaurer Benzäther.

Formel = $C^{14}H^7O,C^{18}H^7O^3$ = $C^{32}H^{14}O^4$. Aeq. = 238.

Abscheidung nach Frémy. Man löst Perubalsam in Alkohol, fügt weingeistige Lösung von KO,HO hinzu, trennt die Flüssigkeit von dem abgeschiedenen Harzkali und mischt sie mit Wasser, wodurch Cinnameïn ölig abgeschieden wird, während zimmtsaures Kali gelöst bleibt. Das rohe Cinnameïn wird in frisch rectificirtem Steinöl gelöst, wobei Harz hinterbleibt, darauf das Steinöl verdunstet, das hinterbleibende ölige Cinnameïn in Weingeist gelöst und die Lösung mehre Tage einer Temperatur unter 0° C. ausgesetzt, wobei das vorhandene Styracin auskrystallisirt; bei'm Verdunsten der davon abgegossenen weingeistigen Lösung hinterbleibt reines Cinnameïn (Frémy). Nach Simon scheiden MgO und PbO, indem sie sich mit dem Harz und der Zimmtsäure verbinden, das Perubalsamöl aus dem rohen Balsam ab.

Eigenschaften des Cinnameïns. Ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel, noch unterhalb — 12° C. flüssig, von schwachem, angenehmen Geruch, gewürzhaftem, scharfen und zugleich fettigen Geschmack. Macht auf Papier bleibende Fettflecken. Reagirt neutral. Spec. Gew. = 1,098 bei 14° und 1,0925 bei 25° C. (Scharling). Siedet bei gewöhnlichem Luftdruck bei 340° bis 350° C. unter theilweiser Zersetzung. Im Oelbade unter Einleiten gespannter Wasserdämpfe erhitzt, lässt es sich bei 170° C. unzersetzt überdestilliren. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und Aether. Mit Kalilauge gekocht, liefert es zimmtsaures Kali und Benzalkohol und durch weitere Zersetzung des letzteren auch Toluol. Salpetersäure bildet daraus Bittermandelöl.

Weisser Perubalsam. Wird aus den Samen der Balsambäume (Arten von Myroxylon) durch kaltes Auspressen gewonnen. Frisch terpenthinartig trübe und körnig; klärt sich in der Ruhe durch Absatz weisser Krystalle, die von Stenhouse Myroxocarpin genannt worden sind. Der Balsam riecht nach Zimmt und Vanille und ist völlig löslich in erwärmtem Alkohol. Mit der Zeit erhärtet er zu einem röthlichgelben, brüchigen Harze von schwachem Vanillegeruch.

Das Myroxocarpin = $C^{48}H^{34}O^6$ bildet farblose, rhombische Krystalle, ohne Geruch und Geschmack, neutral, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 115° C. und zersetzt sich bei'm Erhitzen, wobei es im Destillate Essigsäure liefert. Salpetersäure oxydirt es zu Harz und Oxalsäure.

Styrol.

Syn.: Cinnamol oder Cinnamen.

Formel = $C^{16}H^{8}$. Aequivalent = 104.

Vorkommen. Im flüssigen Storax, als Ol. aeth. Storacis liquidae. 41 Pfund flüssiger Storax lieferten 12 Unzen ätherisches Oel, während 24 Pfund älterer Storax nur 3 Unzen Styrol gaben (Blyth und Hofmann). Aus 20 Pfunden Storax erhielt Simon 2—11 Loth Styrol.

Abscheidung. 10 Pfund flüssiger Storax, 7 Pfund krystallisirtes kohlensaures Natron und 70 Quart Wasser werden zusammen in der Destillirblase erhitzt, wobei milchiges Wasser und aufschwimmendes gelbliches Oel (Styrol) übergehen. Durch CaCl entfernt man aus dem abgehobenen Oele das Wasser und rectificirt es, wobei es zwar farblos wird, aber zu $^1/_3$ in Metastyrol umgewandelt in der Retorte zurückbleibt. Dasselbe Oel bildet sich bei der trocknen Destillation des zimmtsauren Baryts oder -Kupferoxyds, des Perubalsamharzes und des Drachenbluts.

Eigenschaften des Styrols. Ein wasserhelles, dünnflüssiges Oel vom Geruch des flüssigen Storax, zugleich an den des Naphtalins erinnernd, von brennendem Geschmack und wie Kreosot stark lichtbrechend. Noch bei — 20° C. flüssig. Spec. Gew. = 0,924 bei gewöhnlicher Temperatur. Siedet bei 145°,75 C. Sehr wenig löslich in Wasser.

Wird Styrol in einer Retorte mit eingesenktem Thermometer erhitzt, so entwickelt es schon zwischen 100° und 120° C. viele Dämpfe, beginnt aber erst bei 145° C. zu sieden. Es bleibt das Thermometer lange stationär, während viel unverändertes Styrol überdestillirt. Plötzlich aber fängt es an zu steigen und zwar so rasch, dass man, um es nicht dem Verderben Preis zu geben, die Retorte schnell vom Feuer entfernen muss. Hierbei ist der Retorteninhalt dicklich geworden und es geht fast nichts mehr über. Bei'm Erkalten ist die Masse, fast $^1/_3$ des benutzten Styrols, zu einer festen farblosen glasig durchsichtigen, mit dem Messer schneidbaren, höchst lichtbrechenden Masse, zu Metastyrol geworden, von 1,054 spec. Gew. bei 13° C., völlig geruch- und geschmacklos und in der Wärme zu Fäden ziehbar. Unlöslich in Wasser und Weingeist, in Aether zum 8fachen Volumen aufquellend. In erhitzten ätherischen und fetten Oelen löslich. Bei längerer starker Erhitzung geht es wieder in Styrol zurück, welches dabei überdestillirt (Hempel). Styrol geht auch bei'm Erhitzen im verschlossenen Gefäss auf 200° C. in Metastyrol über.

Das Styrol gibt mit NO^5 behandelt Krystalle von Nitrostyrol = $C^{16}H^7(NO^4)$ und bei längerer Einwirkung der NO^5 Bittermandelöl, Benzoësäure und Nitrobenzoësäure.

Man kennt ein flüssiges Styrolchlorid $C^{16}H^8Cl^2$ und ein farbloses kryst. Styrolbromid $C^{16}H^8Br^2$.

Metastyrol findet sich auch schon im flüssigen Storax und unter den Produkten der trocknen Destillation des Drachenbluts (weshalb es auch Draconyl genannt wird).

Sassafrasöl.

Oleum Ligni Sassafras.

Aus dem Holze der Wurzel von Laurus Sassafras gewonnen.

Frisch farblos, alt gelb bis braun, von eigenthümlichem, an den des Fenchels erinnernden Geruch und scharf gewürzhaftem Geschmack. Spec. Gew.

1,07 bis 1,09 bei 10° C. Beginnt bei 115° C. zu sieden, der Siedepunkt steigt rasch auf 228° C., wo der grösste Theil überdestillirt (St. Evre). Bei Abkühlung krystallisirt daraus Sassafrascampher = $C^{20}H^{10}O^{4}$ in harten farblosen Säulen von 1,245 spec. Gew. bei 6° C.; geschmolzen = 1,110 bei 12°,5 C. Erstarrt bei 7°,5 C. Verfälscht ist es vorgekommen mit Lavendelöl, Terpenthinöl und Nelkenöl.

Victoria-Sassafrasöl (aus der Rinde von Atherosperma moschatum) ist blassgelb, hat 1,0425 spec. Gew. und siedet bei 224° C. (Gladstone).

Cumarin, Cumarinsäure und Melilotsäure.

Cumarin.

Formel = $C^{18}H^{6}O^{4}$. Aequivalent = 146.

Geschichtliches. Von Guibourt als eigenthümlich erkannt, von Delalande (1842) und Bleibtreu (1846) genauer untersucht.

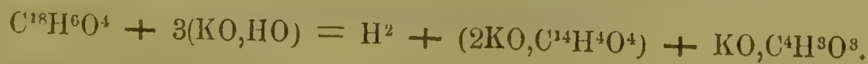
Vorkommen. In den Tonkabohnen (von Dipterix odorata), auf ihnen ausblühend; in Melilotus officinalis, als melilotsaures Cumarin; im Waldmeister (Asperula odorata), im Ruchgras (Anthoxanthum odoratum) und im Kraute von Orchis fusca.

Darstellung aus Tonkabohnen. Man zieht die feinzerschnittenen Bohnen einigemale mit 80grädigem Weingeist aus, destillirt von den vereinigten Auszügen den Weingeist ab, bis der Retorteninhalt trübe wird, mischt ihn nun mit 4 Volumen Wasser, erhitzt zum Sieden, filtrirt durch ein benetztes Filter und lässt erkalten. Das Cumarin scheidet sich in Krystallen aus, die man in heisser wässriger Lösung mit Thierkohle entfärbt. 1 Pfund Tonkabohnen geben 7 Gramme Cumarin (Gössmann).

Eigenschaften. Das Cumarin krystallisirt in weissen, seideglänzenden, rectangulären Blättchen oder in harten Säulen des 2- und 2gliedrigen Systems. Specifisch schwerer als Wasser.

Das trockne Cumarin schmilzt bei 67° C., unter Wasser schon bei 59° C. (Zwenger). Riecht sehr gewürzhaft, wie Steinklee und bittre Mandeln; schmeckt warm, stechend gewürzhaft und bitter. (Geht genossen unverändert in den Harn über.)

Siedet bei 270° C. Sublimirt unverändert in weissen Nadeln. Löslich in 400 Theilen kalten und 45 Theilen siedenden Wasser, leicht in Weingeist und Aether. Reagirt neutral. Wird durch Bleiessig gefällt. Mit concentrirter Kalilauge behandelt, liefert es durch Aufnahme von 2HO Cumarinsäure $C^{18}H^{8}O^{6}$, mit KO,HO geschmolzen Salicylsäure $C^{14}H^{6}O^{6}$ und wohl auch Essigsäure.



$$C^{18}H^{6}O^{4} + 3(KO,HO) = H^{2} + (2KO,C^{14}H^{4}O^{4}) + KO,C^{4}H^{3}O^{3}.$$

Salpetersäure verwandelt das Cumarin in Pikrinsäure, rauchende NO^{5} in Nitrocumarin = $C^{18}H^{5}(NO^{4})O^{4}$, das durch nascirenden H in das basische Cumaramin $C^{18}H^{7}NO^{4} = C^{18}H^{5}(H^{2}N)O^{4}$ verwandelt wird.

Cumarinsäure oder Cumarsäure = $C^{18}H^{8}O^{6}$ = $HO.C^{18}H^{7}O^{5}$. Aeq. = 164.

Sie bildet weisse, glänzende Blättchen, von bitterem Geschmack, löslich in Wasser, Weingeist und Aether. Röthet Lacmus. Schmilzt bei 190° C.; darüber hinaus erhitzt, liefert sie ein Sublimat weisser Krystalle und ein Oel, welches Eisenoxydsalze röthet, was reine Cumarinsäure nicht thut.

Mit KO,HO geschmolzen gibt sie Salicylsäure.

Cumarsaures Ammoniak fällt nicht die BaO-salze; es fällt das essigsaure PbO weiss, das AgO,NO^{5} orangegelb = $AgO,C^{18}H^{7}O^{5}$.

Melilotsäure = $C^{18}H^{10}O^{6}$ = $HO,C^{18}H^{9}O^{5}$. Aeq. = 166.

Von Zwenger und Bodenbender 1863 im Steinklee (Melilotus officinalis) entdeckt, in welchem sie theils frei, theils an Cumarin gebunden vorkommt. (Vergl. Ann. Chem. Pharm. Juni 1863.) Sie krystallisirt in zarten, farblosen Prismen von schwach aromatischem Geruch und adstringirendem und sauren Geschmack. Schmilzt bei 82° C., erstarrt krystallinisch, liefert bei der Destillation Wasser und ein nach Zimmtöl riechendes, neutrales Oel, das mit Wasser in Berührung wieder Melilotsäure gibt. Diese löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether, fällt Eisenchlorid rothbraun und Bleiessig weiss, als $PbO,C^{18}H^{9}O^{5}$.

Melilotsaures Cumarin = $C^{36}H^{16}O^{10}$ = $C^{18}H^{6}O^{4},C^{18}H^{10}O^{6}$.

Findet sich im ätherischen Auszuge der wässrigen Extracte des Steinklees; 25 Pfund des letzteren liefern 6 Gramme melilots. Cumarin.

Krystallisirt in farblos durchsichtigen Tafeln von gewürzhaft bitterem Geschmack, verbreitet erwärmt Cumaringeruch, reagirt sauer, schmilzt zwischen 125° bis 128° C., unter wenig Wasser schon bei 98° C. Fällt Bleiessig gelb und $Fe^{2}Cl^{3}$ rothbraun.

Das aus Fahamblättern (von Angraecum fragrans) dargestellte, sogenannte Cumarin schmilzt nach Gobley bei 120° C. und ist wahrscheinlich ebenfalls eine Cumarinverbindung (Zwenger).

Vanillin.

Formel = $C^{20}H^{6}O^{4}$. Aequivalent = 158.

Die weissen Krystalle auf der Vanille des Handels, welche Bucholz und Vogel für Benzoësäure gehalten hatten, erkannte L. Fr. Bley (1831) als eigenthümliche Substanz. Gobley ermittelte 1858 die Formel dieses Vanillins. Es wird dem weingeistigen Extracte der Vanille durch Aether entzogen. Farblose, lange, harte, durchsichtige Nadeln (4seitige an den Enden zugeschärfte Prismen) von starkem Vanillegeruch und heissem Geschmack.

Sie schmelzen bei 76°—78° C. und beginnen bei 150° C. zu sublimiren. Löslich in heissem Wasser, in Alkohol und Aether. Neutral (Bley), schwach sauer (Gobley). Seine Dämpfe reitzen nicht so zum Husten, wie die der Benzoësäure.

Salicylalkohol, Salicylaldehyd und Salicylsäure.

Durch Spaltung des bitteren Salicins $C^{26}H^{18}O^{14}$ aus Weidenrinde entstehen bei Einwirkung von Emulsin Krümelzucker und Saligenin (Salicylalkohol); $C^{26}H^{18}O^{14} + 2HO = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{14}H^{8}O^{4}$ (Saligenin).

Auch das krystallisirbare, süssschmeckende Populin = benzoësaures Salicin = $C^{26}H^{18}O^{14}$ + $C^{14}H^{6}O^{4}$ — 2HO = $C^{40}H^{22}O^{16}$ liefert dasselbe Saligenin. Durch oxydirende Mittel lassen sich Salicin, Populin und Saligenin in die ätherisch-ölige salicylige Säure (Salicylaldehyd) $C^{14}H^{6}O^{4}$ überführen, welche auch im ätherischen Oele der Blüthen von Spiraea Ulmaria, in den Blüthen und Wurzeln von Crepis foetida und in einem Warzensecret der Larven von Chrysomela Populi fertig gebildet vorkommt. Durch kräftige Oxydationsmittel, z. B. durch schmelzendes KO,HO gelingt es, die salicylige Säure, so wie die Stoffe, aus denen sie selbst entsteht (Saligenin, Salicin, Populin) in die kryst. benzoësäureartige Salicylsäure $C^{14}H^{6}O^{6}$ überzuführen. In dem ätherischen Oele der Gaultheria (Gautiera) procumbens findet sich Methylsalicylsäure = HO,$C^{2}H^{3}O$,$C^{14}H^{4}O^{4}$.

Bei'm Erhitzen des salicylsauren Kalks entstehen $C^{2}O^{4}$ und Phenol $C^{12}H^{6}O^{2}$, aus denen Kolbe und Lautemann durch Vermittelung des Natriums die Salicylsäure wieder herstellten.

Salicylalkohol oder Saligenin.

Formel = $C^{14}H^{8}O^{4}$. Aeq. = 124.

Entdeckt 1845 von Piria.

Darstellung. Man übergiesst 50 Theile Salicin mit 200 Theilen Wasser, vermischt mit 3 Theilen Emulsin und lässt 12 Stunden lang bei 40° C. ruhig stehen. Jetzt findet sich Krümelzucker und wenig Saligenin in Lösung, der grösste Theil des letzteren hat sich kryst. abgeschieden. Durch Schütteln mit Aether entzieht man der Lösung den Rest des Saligenins.

Eigenschaften. Farblose, perlmutterglänzende, rhombische Täfelchen oder Nadeln. Verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum etwas. Schmilzt unterhalb 100° C. und erstarrt wieder bei 82° C. krystallinisch. Bei 100° C. sublimirt es langsam in weissen schillernden Blättchen. Rasch erhitzt verliert es Wasser und verwandelt sich zwischen 140° und 150° C. in das harzige Saliretin $C^{14}H^{6}O^{2}$. Das Saligenin löst sich in 15 Theilen Wasser von 22° C., sehr leicht in siedendem Wasser, Alkohol und Aether. Reagirt völlig neutral. Seine wässrige Lösung wird durch $Fe^{2}Cl^{3}$ intensiv indigblau gefärbt und durch Bleiessig weiss gefällt. Conc. HO,SO^{3} löst es mit rother Farbe. Kalilauge löst Saligenin; Aether kann es der alkalischen Lösung nicht entziehen. Siedende Kalilauge verharzt das Saligenin. Ammoniakalische Lösung desselben färbt sich an der Luft grün und bei'm Ansäuern wird die grüne Lösung rosenroth. Platinschwarz und atmosphärische Luft, oder AgO, oder CrO^{3} oxydiren das Saligenin zu salicyliger Säure.

Saligeninbaryt = BaO,HO,$C^{14}H^{8}O^{4}$ ist krystallisirbar.

Saliretin = $C^{14}H^{6}O^{2}$. (Isomer mit Bittermandelöl.) Entsteht aus Saligenin bei'm Kochen mit Säuren ($C^{14}H^{8}O^{4}$ — 2HO = $C^{14}H^{6}O^{2}$), sodann bei Einwirkung des nascirenden H (Zink + weingeistiger HCl) auf salicylige Säure. Schwach gelbes Harz, löslich in Kalilauge.

Wird durch concentrirte HO,SO^{3} geröthet und durch NO^{5} in Pikrinsäure umgewandelt.

Salicylige Säure oder Salicylaldehyd.

Syn.: Salicylol, Salicylwasserstoff, spirige Säure, spiroylige Säure.

Formel = $C^{14}H^{6}O^{4}$ = $HO,C^{14}H^{5}O^{3}$. Aequivalent = 122. (Isomer mit Benzoësäure.)

Entdeckt von Pagenstecher (1832) in dem über die Blüthen der Spiraea Ulmaria abdestillirten Wasser. Piria stellte sie aus dem Salicin dar; Dumas und Ettling erkannten die Identität der spiroyligen und salicyligen Säure.

Vorkommen. Siehe S. 375. Es findet sich noch nicht fertig gebildet in den Spiraeablüthen. Auch das Kraut und der Wurzelstock der Spiraea Ulmaria, das Kraut von Spiraea lobata, digitata und filipendula liefert nach Wicke salicylige Säure; die strauchhaltigen Spiräen geben nichts davon. Die Larven der Chrysomela Populi leben auf Pappeln und Weiden; auch die Käfer selbst enthalten salicylige Säure.

Das rohe ätherische Oel von Spiraea Ulmaria enthält neben salicyliger Säure ein dem Terpenthinöl isomeres, indifferentes, leichtes ätherisches Oel und einen eigenthümlichen Campher.

Darstellung.

1) Man schüttelt das von den Blüthen der Spiraea Ulmaria unter Cohobation erhaltene, stark riechende destillirte Wasser wiederholt mit Aether, hebt diesen ab, entzieht ihm durch Schütteln mit Kalilauge die salicylige Säure, übersättigt die vom Aether getrennte Kalilösung mit verdünnter PO^{5} und destillirt. Zuerst geht salicylige Säure mit Wasser über, zuletzt sublimiren lange Nadeln von Salicylsäure. Die ölige salicylige Säure trennt man vom Wasser, entwässert sie durch CaCl und rectificirt sie für sich. (Löwig und Weidmann).

2) Man destillirt 1 Theil Salicin, 4 Theile $KO,Cr^{2}O^{6}$ und 3 Theile HO,SO^{3} mit etwas Wasser (Piria); oder man mischt genau 2 Theile Salicin, 2 Theile $KO,Cr^{2}O^{6}$ und 16 Theile Wasser, setzt verdünnte Schwefelsäure (aus 3 Theilen HO,SO^{3} und 8 Theilen HO) hinzu und destillirt. (Ettling). Im übergegangenen Wasser ist salicylige Säure gelöst und ölige Tropfen derselben schwimmen in demselben. 250 Gramme Salicin geben 60 Gramme salicylige Säure (Ettling).

3) Man destillirt 1 Theil des wässrigen Extracts salicinreicher Weidenrinden mit 2 Theilen $KO,Cr^{2}O^{6}$, 3 Theilen HO,SO^{3} und der nöthigen Menge Wasser, so lange noch ölige salicylige Säure mit dem Wasser übergeht, bindet diese an ein Alkali, concentrirt die Lösung vor Luft geschützt (in einem Destillirapparate) und scheidet daraus durch Destillation mit verdünnter SO^{3} die salicylige Säure (Wöhler).

Pagenstecher neutralisirte das destillirte Wasser der Spiraeablüthen mit Kalkwasser, dampfte ein und zersetzte den hinterbleibenden salicylsauren Kalk mit verdünnter SO^{3}.

Eigenschaften der salicyligen Säure. Farbloses Oel von angenehm gewürzhaftem, bittermandelähnlichen Geruch und brennend aromatischem Geschmack. Röthet sich an der Luft, wird aber bei'm Rectificiren wieder farblos. Erstarrt bei — 20° C. zu durchsichtigen, farblosen Krystallen. Spec. Gew. der flüssigen Säure = 1,173 bei 13°,5 C. Siedet bei 196°,5 C. unter 0,76 M. Druck. Löst sich reichlich in Wasser, in jedem Verhältnisse in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung röthet zuerst Lacmus und entfärbt es dann; sie färbt sich noch bei grosser Verdünnung durch $Fe^{2}Cl^{3}$ violett.

Mit sauren schwefligsauren Alkalien gibt die salicylige Säure (der Salicylaldehyd) krystall. Verbindungen, z. B. das Natronsalz $NaO,C^{14}H^{6}O^{4},S^{2}O^{4}$. Die salicyligsauren Alkalien geben gelbgefärbte Lösungen. Im feuchten Zustande färben sie sich rasch braun bis schwarz und entwickeln einen Rosengeruch.

Salicyligsaures Kali = $KO,C^{14}H^{5}O^{3}$ bildet gelbe, quadratische Tafeln von alkalischer Reaction. Feucht aufbewahrt liefert es Essigsäure und Melansäure $C^{20}H^{8}O^{10}$.

Salicyligsaures Ammoniak = $H^{4}NO,C^{14}H^{5}O^{3}$ bildet hellgelbe Nadeln, bei 115° C. schmelzend. In weingeistiger Lösung mit $H^{3}N$ erwärmt liefert es goldgelbe Nadeln von Salicylamid = $C^{42}H^{18}N^{2}O^{6}$ = $(C^{14}H^{5}O^{2})^{3}H^{3}N^{2}$.

Salicyligsaures Kupferoxyd = $CuO,C^{14}H^{5}O^{3}$ erscheint als grüne glänzende Krystalle, die durch Hitze zersetzt, neben anderen Produkten auch Benzoësäure liefern.

Mit CuO + KO,HO gekocht, geht die salicylige Säure unter Bildung von $Cu^{2}O$ in Salicylsäure über.

Aus salpetersaurem Silberoxyd wird durch salicylige Säure metallisches Silber reducirt. Salpetersäure oxydirt die salicylige Säure zu nitrosalicyliger Säure, Salicylsäure, Pikrinsäure und Kohlensäure.

Bei Einwirkung von Chloracetyl $C^{4}H^{3}O^{2}Cl$ auf salicylige Säure bei 100° C. entsteht das der Cumarinsäure isomere Acetosalicyl $C^{18}H^{8}O^{6}$; bei Einwirkung von Benzoyl-, Toluyl-, Cumyl-, Anisyl- und Succinylchlorür auf salicylige Säure entstehen Benzosalisyl $C^{28}H^{10}O^{6}$, Toluosalicyl $C^{30}H^{12}O^{6}$, Cuminosalicyl $C^{34}H^{16}O^{6}$, Anisosalicyl $C^{30}H^{12}O^{8}$ und Succinosalicyl, sämmtlich krystallisirbare, in Aether lösliche Verbindungen; aus ihnen sind die zur Erzeugung benutzten Säuren durch Einwirkung von Alkalien nicht wieder zu gewinnen, während die entsprechenden Benzoësäureverbindungen, z. B. die essigsaure Benzoësäure durch Erhitzung mit Alkalien ihre Säuren wieder hergeben. Die Nelkensäure- (Eugenol) -Verbindungen verhalten sich den Salicyliden ähnlich (Cahours).

Salicylsäure.

Syn.: Spiroylsäure, Spirsäure, Acide salicylique.

Formel = $C^{14}H^{6}O^{6}$ = $2HO,C^{14}H^{4}O^{4}$. Aequivalent = 138.

Entdeckt 1839 von Piria.

Vorkommen. Siehe S. 375.

Bildung und Darstellung. Durch Oxydation der salicyligen Säure und durch Zersetzung des Salicins, Saligenins, Cumarins und Indigblaus mittelst schmelzenden KO,HO.

Die aus Indigo darstellbare Anthranilsäure $C^{14}H^{7}NO^{4}$ gibt mit NO^{3} behandelt Salicylsäure: $C^{14}H^{7}NO^{4} + NO^{3} = C^{14}H^{6}O^{6} + 2N + HO$.

Unter den Zersetzungsprodukten des benzoësauren Kupferoxyds durch Hitze findet sich neben Phenol und Benzol auch Salicylsäure.

Phenylalkohol, Kohlensäure und Natrium vereinigen sich mit einander unter Abscheidung von H zu salicylsaurem Natron. $C^{12}H^{6}O^{2} + C^{2}O^{4} + 2Na = H^{2} + 2NaO,C^{14}H^{4}O^{4}$ (Kolbe und Lautemann 1859).

Eigenschaften der Salicylsäure. Farblose, schiefe vierseitige Säulen, bei 158° bis 159° C. schmelzend und bei 157° C. erstarrend. Sublimirt etwa bei 200° C. unzersetzt in glänzenden feinen Nadeln. Schmeckt süsslich sauer, den Schlund reitzend. Wenig in kaltem, reichlich in heissem Wasser, Weingeist und Aether löslich. Röthet Lacmus. Ihre Lösung wird durch

Fe^2Cl^3 intensiv *violett* gefärbt. Mit Glaspulver erhitzt, zerfällt sie in Phenol und C^2O^4. Salicylsäure gibt mit den Alkalien die *neutral* reagirenden Salze $MO,HO,C^{14}H^4O^4$ und die *alkalisch* reagirenden Salze $2MO,C^{14}H^4O^4$. Die farblose Lösung des salicylsauren Kalis färbt sich an der Luft bald braun und schwarz.

Salicylsaures Silberoxyd $= AgO,HO,C^{14}H^4O^4$ bildet glänzende Nadeln und entsteht bei'm Mischen von AgO,NO^5 mit $H^4NO,HO,C^{14}H^4O^4$.

Im Thierkörper geht die Salicylsäure in krystallisirbare *Salicylursäure* $C^{18}H^9NO^8$ (in Glykokoll-Salicylsäure) über.

Salpetersäure erzeugt aus Salicylsäure die *Nitrosalicylsäure* $= C^{14}H^5(NO^4)O^6$ (farblose Prismen). Dieselbe Nitrosäure entsteht bei'm Kochen des Indigos mit Salpetersäure (und wurde deshalb früher Anilinsäure, Anilotinsäure oder Indigo säure genannt).

Bei Einwirkung von *Jodtinctur* auf salicylsauren Baryt entstehen *Mono-, Di- und Trijodsalicylsäure*, welche durch HCl abgeschieden werden. Wasser löst die unveränderte Salicylsäure zuerst, darauf Mono- und und Dijodsalicylsäure, während Trijodsalicylsäure hinterbleibt.

Wird Dijodsalicylsäure mit kohlensaurem Kali behandelt, so entsteht *Gallussäure* $C^{14}H^6O^{10}$. (*Lautemann*).



$$C^{14}H^4J^2O^6 + 4HO = 2HJ + C^{14}H^6O^{10}.$$

Bei Destillation von salicylsaurem Natron mit PCl^5 und Behandlung des Destillats mit Wasser und Natrium-Amalgam entsteht *ächte Benzoësäure* (*Beilstein* und *Reichenbach*).

Aetherisches Vogelbeeröl.

Von G. *Merck* isolirt, dann von A. W. *Hofmann* (1859) untersucht. Der Saft unreifer Vogelbeeren (von Sorbus Aucuparia), der mit Kalkmilch behandelt worden ist, um Aepfelsäure daraus darzustellen, wird mit SO^3 angesäuert destillirt, so lange noch saures Wasser übergeht, das Destillat mit NaO,CO^2 gesättigt, im Wasserbade eingedampft und die concentrirte Lauge im Glascylinder mit mässig verdünnter SO^3 angesäuert. Das Vogelbeeröl scheidet sich als braune Schicht ab. Bei der Rectification geht es farblos über.

Eigenschaften. Wasserklares Oel, dessen Dämpfe betäubend, widrig, verdünnt jedoch aromatisch riechen. Spec. Gew. 1,068 bei 15° C. Siedet bei 221° C. Ziemlich löslich in Wasser, in allen Verhältnissen löslich in Alkohol und Aether. Reagirt sauer. Leicht löslich in alkalischen Flüssigkeiten, woraus aber keine Krystalle erhalten werden. Mit AgO,NO^5 gibt die ammoniakalische Lösung einen gallertartigen Niederschlag $= AgO,C^{12}H^7O^3$. Mineralsäuren scheiden das Vogelbeeröl unverändert wieder ab, als $C^{12}H^8O^4 = HO,C^{12}H^7O^3$.

Bei Einwirkung des festen Kalihydrats geht dasselbe in die *krystallisirbare Sorbinsäure* $C^{12}H^8O^4$ über (isomer mit Vogelbeeröl, welches letztere *Hofmann Parasorbinsäure* nennt).

Die *Sorbinsäure* von *Hofmann* (nicht identisch mit *Sorbinsäure* von *Pelouze*; siehe diese bei *Sorbin*), bildet weisse geruchlose Nadeln und schmilzt bei 134°,5 C. In wenig Wasser erhitzt, schmilzt sie unter demselben zu gelbem Oel. Unzersetzt flüchtig.

Sorbinsaures Ammoniak krystallisirt in Nadeln, deren wässrige Lösung die Salze des CaO, MnO, ZnO, PbO, Hg^2O weiss und die des Fe^2O^3 gelb fällt. *Sorbinsaures Silberoxyd* $= AgO,C^{12}H^7O^3$ ist ein weisser Niederschlag mit 49 Proc. Silber.

Rosenöl.

Oleum Rosarum. Huile volatile de Roses. Attar. Ather.

Wird in Indien, Persien, Kleinasien, Bulgarien und Tunis aus den Blumenblättern von Rosa centifolia, sempervirens, damascena und moschata durch Destillation mit Wasser gewonnen.

In Bulgarien ist die Gegend von Kesanlyk der Hauptbezirk der Rosenölgewinnung. 160—170 Pfund frische Blumenblätter von Rosa moschata geben 1 Unze Rosenöl.

Eigenschaften. Schwach gelblich, selten farblos. Unverdünnt von betäubendem, verdünnt von höchst angenehmen Rosengeruch. Von mild gewürzhaftem Geschmack. Unter + 15° C. erstarrt es durch Ausscheidung durchsichtiger Blättchen, wobei es völlig transparent bleibt und Irisiren zeigt.

Spec. Gew. = 0,8912 bei 15°,5 C. Rotationsvermögen — 7° (Gladstone). (Ein aus eingesalzenen deutschen Centifolienrosen gewonnenes, flüssiges Rosenöl zeigte 0,814 spec. Gew. bei 37° C., erstarrte bei 31° C. und schmolz wieder bei 37° C.; es war bräunlichgelb, gab aber blendend weisses Stearopten, das in der warmen Hand noch nicht schmolz. Zeller).

Schwer löslich in Alkohol. 1 Th. Rosenöl löst sich in 130 Th. Weingeist von 0,806 spec. Gew. bei 14° C. und in 30 Th. desselben bei 22° C.

Das Rosenölstearopten ist sauerstofffrei = C^nH^n, schmilzt bei 35° C., erstarrt bei 34° C., siedet bei 280° bis 300° C. Der flüssige Theil des Rosenöls ist sauerstoffhaltig, aber noch nicht näher untersucht.

Prüfung. Zur Verfälschung des Rosenöls werden angeblich verschiedene Pelargoniumöle (von Pelargonium odoratissimum Willd., P. roseum, P. capitatum) verwendet, sogenanntes Geraniumöl, Ol. Palmae Rosae. Nach Guibourt verliert ächtes Rosenöl, mit concentrirter Schwefelsäure gemischt, nichts von seinem lieblichen Geruch, während Pelargoniumöl hierdurch einen unangenehmen Geruch annimmt; salpetrige Dämpfe färben nach ihm Rosenöl nur dunkelgelb, Pelargoniumöl apfelgrün und Joddampf schwärzt das letztere, aber nicht das Rosenöl.

Sollte Walrath dem Rosenöle zugesetzt sein, so erscheint dieses nach dem Erstarren nur halbbdurchsichtig und nicht völlig transparent, wie das ächte Oel.

Rosenholzöl. Oleum Ligni Rhodii.

Aus dem Holze des auf den Canarischen Inseln heimischen Strauches Convolvulus scoparius. Etwas dickflüssig. Spec. Gew. bei 15°,5 = 0,9064, Rotationsvermögen — 16°. Besteht zu 4/5 aus einem bei 249° C. siedenden Kohlenwasserstoff $C^{30}H^{24}$, der nach Rosen und Santelholz riecht (Gladstone). Nach Guibourt nimmt es durch HO,SO^3 einen unangenehmen Geruch an, bräunt oder schwärzt sich durch Joddampf und färbt sich durch NO^5 gelb.

Santelholzöl.

Spec. Gew. 0,975 bei 15°,5 C. Enthält Sauerstoff. Siedet bei 293° C. (Gladstone).

Patchouliöl.

Von Pogostemon Patchouli Lindl., ist bräunlichgelb, etwas dickflüssig. Spec. Gew. 0,9554 bei 15°,5 C., Patchoulie Penang = 0,9592, französ. Patchouli sogar = 1,012. Enthält einen bei 257° C. siedenden Kohlenwasserstoff und einen blauen Körper, wie das Wermuthöl (Gladstone).

Indisches Geraniumöl.

Wohl einerlei mit dem sogenannten ostindischen Grasöl von Andropogon Iwarancusa. Spec. Gew. = 0,9043 bei 15°,5 C. (Gladstone).

Lemongrasöl (von Andropogon Nardus).

Spec. Gew. bei 15°,5 C. = 0,8766 (solches von Penang) bis 0,8932 (solches von Ceylon) (Gladstone).

Citronellaöl (von Andropogon Schoenanthus).

Aus den Blättern. Spec. Gew. = 0,8847 bis 0,8908 bei 15°,5. Besteht fast ganz aus einem sauerstoffhaltigen Oele von 0,8741 spec. Gew. bei 20° C. und 200° C. Siedepunkt (Gladstone).

Lindenblüthöl (von Tilia europaea).

Durch Cohobation und Schütteln des gesättigten Wassers mit Aether zu gewinnen. Farblos bis gelblich, von lieblichem Geruch, dünnflüssig (Brossat 1820. Winkler). Auch butterartig (Hugo Atzel).

Hollunderblüthenöl (von Sambucus nigra).

Entwickelt bei'm Erhitzen etwas Wasser und HS, dann destillirt ein Kohlenwasserstoff $C^{20}H^{16}$, während ein weisser, aus Aether krystallisirender Stoff bleibt, unlöslich in KO und H^3N, nur wenig löslich in Weingeist. Spec. Gew. des Ol. Sambuci = 0,8584 bei 15°,5 C. (Gladstone).

Anethol, Anisalkohol, Anisaldehyd und Anissäure.

Das Anisöl, Fenchelöl, Sternanisöl und Esdragonöl enthalten ein sauerstoffhaltiges ätherisches Oel, das Anethol $C^{20}H^{12}O^{2}$, welches verschieden modificirt auftritt, aber in allen Modificationen fähig ist, durch Oxydation und Verlust von Kohlenwasserstoff $C^{4}H^{4}$ in Anisaldehyd $C^{16}H^{8}O^{4}$ übergeführt zu werden, der seinerseits durch Reduction Anisalkohol $C^{16}H^{10}O^{4}$ und durch Oxydation Anissäure $C^{16}H^{8}O^{6}$ liefert. Jenes Anethol erscheint in einer festen und in einer flüssigen Modification und wird in den genannten Oelen von geringen Mengen eines Kohlenwasserstoffs $C^{20}H^{16}$ begleitet.

Im Anis-, Fenchel- und Sternanisöl herrscht das feste Anethol (Stearopten) vor, obgleich auch flüssiges Anethol in ihnen vorhanden ist; im Esdragonöl findet sich nur flüssiges Anethol.

Anisöl.

Oleum Anisi. Essence d'Anis. Oil of Anise.

Aus den zerstossenen reifen Früchten des Anis zu gewinnen, wird aber meistens aus der sogenannten Anisspreu dargestellt. 100 Pfund der letzteren liefern 10½ Unze Oel, während ebensoviel Sem. Anisi 26¼, 32½, ja bis 33⅓ Unze Oel geben kann (van Hees, Martius, Zeller).

Das Anisöl ist farblos bis gelb, von Anisgeruch, schmeckt milde, süsslich gewürzhaft; erstarrt zwischen 6°—18° C.; schmilzt aber erst bei 25°—28° C. Reagirt neutral. Spec. Gew. des frischen Samenöls 0,985 bei 15°,5 C. (Gladstone), des frischen Spreuöls = 0,99 bei 20° C. Käufliches, nicht mehr erstarrendes Anisöl zeigt ein spec. Gew. = 1,0285 bei 21° C. (Zeller).

Die Menge des Stearoptens schwankt im frischen Samenöle von ¼ bis ⅘ des ganzen Oeles.

Fenchelöl.

Oleum Foeniculi. Essence de Fenouil. Oil of Fennil Seeds.

100 Pfund Sem. Foeniculi geben gegen 50 Unzen Oel (van Hees, Zeller). Farblos bis gelblich, von Fenchelgeruch und angenehm süssem Geschmack. Bei Abkühlung erstarrend, welche Eigenschaft es mit

der Zeit verliert. Das aus Spreu bereitete Oel ist dunkler von Farbe, riecht unangenehm und erstarrt schwierig. Spec. Gew. des frischen Samenöls 0,96 bis 0,98, des alten 0,99 bis 1,01 (Zeller). Enthält festes und flüssiges Anethol $C^{20}H^{12}O^{2}$, ausserdem einen Kohlenwasserstoff $C^{20}H^{16}$, dem die rechtsdrehende Eigenschaft des Fenchelöls allein zukommt, während das Anethol inactiv ist. Das Oel $C^{20}H^{16}$ ist der leichter flüchtige Theil des Fenchelöls.

Das flüssige Oel löst sich leichter in Wasser, als der Stearopten, deshalb hat ein durch Destillation bereitetes Fenchelwasser eine andere Zusammensetzung, als eine aus käuflichem, stearoptenreichen Oele und Wasser nach gekünstelte Aqua Foeniculi.

Sternanisöl (Oleum Illicii anisati).

Anfangs wasserhell und dünnflüssig wird es bald gelblich. Noch bei + 2°,5 C. flüssig. Sein Stearopten ist nach Cahours mit dem des Anisöls identisch. Spec. Gew. 0,976 bei 20° C. Geruch anisartig, Geschmack süss aromatisch. 100 Pfund Sternanis geben 35 bis 40 Unzen Oel (van Hees, Zeller).

Esdragonöl (Oleum Artemisiae Dracunculi).

Farblos, leicht flüssig. Spec. Gew. = 0,945 bei 15° C. Siedet zwischen 200° und 206° C. Besteht hauptsächlich aus flüssigem Anethol. Die Menge des im Esdragonöl vorhandenen Kohlenwasserstoffs ist sehr gering.

Flüssiges Anethol.

Formel. $C^{20}H^{12}O^{2}$. Aeq. = 148.

Farbloses Oel, leichter als Wasser, noch bei — 10° C. flüssig. Bei fractionirter Destillation des Fenchelöls geht bei 222° C. noch festes Anethol über und erst bei 225° C. das flüssige Anethol. Es verhält sich gegen HO,SO^{3}, NO^{5} und Chlormetalle wie das feste Anethol.

Festes Anethol.

Syn.: Stearopten des Anisöls, Sternanisöls und Fenchelöls: Aniscampher.

Formel. $C^{20}H^{12}O^{2}$. Aeq. = 148.

Abscheidung. Das durch Erkalten erstarrte Anisöl presst man kalt zwischen öfters erneuertem Fliesspapier, bis dieses nicht mehr befleckt wird und krystallisirt die feste Masse mehrmals aus Weingeist von 0,85 spec. Gew. um, in welchem es schwer löslich ist.

Eigenschaften. Weisse, perlglänzende Blättchen, bei 0° C. hart wie Zucker, sehr zerreiblich. Riecht anisartig. Spec. = 1,044 bei 12° C. Schmilzt bei 21°,1 C.; spec. Gew. des geschmolzenen bei 28° C. = 0,989. Siedet bei 232° C. und verflüchtigt sich vollständig, färbt sich aber in Folge der Destillation gelblich. Geschmolzen, in dünner Schicht der Luft dargeboten, absorbirt es nach und nach sein 156faches Vol. Sauerstoffgas und entwickelt sein 26faches Volumen C^2O^4-Gas. Es erstarrt nun nicht mehr und löst sich jetzt leicht in Weingeist. Mit Salzsäuregas behandelt, gibt das feste Anethol die flüssige Verbindung $C^{20}H^{12}O^2,HCl$; mit concentrirter Schwefelsäure die Sulfanetholsäure, deren Barytsalz $BaO,C^{20}H^{12}O^2,S^2O^6$ in wässriger Lösung mit Fe^2Cl^3 gemischt, sich dunkelviolett färbt.

Anisoïn = $C^{20}H^{12}O^2$ (harzige Varietät des Anethols). Sowohl das flüssige, als das feste Anethol verwandelt sich bei Einwirkung von concentrirter SO^3, von $SnCl^2$, $SbCl^3$, PO^5, Jod und jodhaltigem KJ in Anisoïn; am bequemsten erhält man es durch Behandlung des Anethols mit concentrirter Schwefelsäure.

Das Anisoïn krystallisirt in Nadeln, schmilzt erst über 100° C. und liefert bei der trocknen Destillation Metanethol, welches übergeht und Isanethol, welches hinterbleibt.

Metanethol = $C^{20}H^{12}O^2$. Es destillirt über, wenn man auf, in der Retorte schmelzendes ZnCl tropfenweise geschmolzenes festes Anethol oder Esdragonöl fallen lässt; welche von beiden Substanzen man auch anwende, der Geruch, Geschmack und die übrigen Eigenschaften des erhaltenen öligen Destillats sind dieselben. Der Geruch des Metanethols ist weinartig und an den des Anis erinnernd. Spec. Gew. = 0,971 bei 18° C., siedet bei 232°,5 C. Es lässt sich in Anisoïn verwandeln. Gibt mit concentrirter Schwefelsäure Metanetholschwefelsäure, deren lösliches Barytsalz $BaO,C^{20}H^{12}O^2,S^2O^6$ mit Fe^2Cl^3 sich ebenfalls dunkelviolett färbt. Durch mehrstündiges Erhitzen auf 320° C. geht das Metanethol theilweise in Isanethol über.

Isanethol = $C^{20}H^{12}O^2$, ist eine hellgelbe, dickflüssige, dem venetianischen Terpenthin ähnliche Masse, die noch bei 380° C. keine Veränderung erleidet, sich leicht in Aether löst und, mit HO,SO^3 in Berührung, in Anisoïn übergeht.

Destillirt man Anisöl oder Fenchelöl mit KO,Cr^2O^6 und HO,SO^3, so erhält man Anissäure und Essigsäure.



$$C^{20}H^{12}O^2 + 8O = C^{16}H^8O^6 + C^4H^4O^4.$$

Dem Anethol = $C^{20}H^{12}O^2$ kann deshalb die Formel $C^{16}H^9(C^4H^3)O^2$ = $(C^4H^3,C^{16}H^9O^2)$ zugetheilt werden.

Anisalkohol.

Syn.: Anisyloxydhydrat (das Radical Anisyl = $C^{16}H^9O^2$).

Formel. $C^{16}H^{10}O^4 = C^{16}H^9O^3,HO = C^{16}H^9O^2,O,HO$. Aeq. = 138.

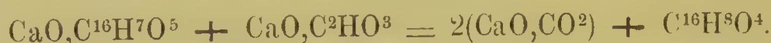
Entdeckt 1856 von Cannizzaro und Bertagnini.

Darstellung. Man verwandelt Anisöl durch Sieden mit Salpetersäure von 1,104 spec. Gew. in den öligen Anisaldehyd, den man durch Waschen mit Kalilauge und Umwandlung in das krystallinische schwefligsaure Anisaldehyd-Natron reinigt und durch Kochen dieses Salzes mit NaO,CO^2 isolirt. Eine weingeistige Lösung des Anisaldehyds liefert bei'm Kochen mit weingeistigem KO,HO anissaures Kali und Anisalkohol. Nachdem der Weingeist abdestillirt worden, entzieht man durch Aether dem

Gemische den Anisalkohol und scheidet aus dem Rückstande durch verdünnte HCl die Anissäure ab. Bei'm Destilliren der ätherischen Lösung geht zuerst der Aether über und erst bei 260° C. der Anisalkohol als farbloses Oel, das bei'm Erkalten krystallinisch erstarrt.

Eigenschaften. Der Anisalkohol bildet weisse Nadeln von schwach geistigem, süsslichen Geruch und brennendem, anisölartigen Geschmack. Specifisch schwerer als Wasser; schmilzt bei 23° C. und siedet bei 248°—250° C. Oxydirt sich in der Nähe seines Siedepunktes direct zu Anisaldehyd; Platinschwarz bewirkt diese Oxydation schon bei gelinder Wärme. Salpetersäure oxydirt ihn erst zu Anisaldehyd, dann zu Anissäure. Durch PO^5, ZnCl oder HO,SO^3 wird er verharzt. HCl liefert damit ätherisch-öliges Anisylchlorid $C^{16}H^9O^2Cl$, aus welchem durch Na das Radical Anisyl = $(C^{16}H^9O^2,C^{16}H^9O^2)$, abgeschieden wird. Das Anisyl bildet weisse, in Aether lösliche Krystalle.

Anisaldehyd oder anisylige Säure = $C^{16}H^8O^4$. Aeq. = 136.
Endeckt 1844 von Cahours. Entsteht bei Behandlung des Anisöls oder des Anisalkohols mit verdünnter NO^5 und nach Piria durch trockne Destillation des anissauren Kalks mit ameisensaurem Kalk.



$$CaO,C^{16}H^7O^5 + CaO,C^2HO^3 = 2(CaO,CO^2) + C^{16}H^8O^4.$$

Darstellung. Siehe bei Anisalkohol S. 383.

Eigenschaften. Farbloses Oel von Heugeruch und brennendem Geschmack, von 1,09 spec. Gew. bei 20° C. und 254° C. Siedepunkt. Wenig löslich in Wasser. Löslich mit dunkelrother Farbe in HO,SO^3.

Die Verbindung $NaO,C^{16}H^8O^4,S^2O^4 + HO$ bildet farblose Blättchen.

An der Luft oxydirt sich der Anisaldehyd zu Anissäure.

Mit H^3N gibt er das krystallinische Anishydramid $C^{48}H^{24}N^2O^6 = (C^{16}H^8O^2)^3N^2$, das bei 120° C. schmilzt und sich bei 170° C. in das basische Anisin $C^{48}H^{24}N^2O^6$ (farblose, bitter schmeckende Krystalle von alkalischer Reaction) verwandelt.

Anissäure = $C^{16}H^8O^6$ = $HO,C^{16}H^7O^5$ = $HO,C^{16}H^7O^4O$. Aeq. = 152. von Cahours 1839 entdeckt (acide anisique), von Laurent (1841) aus Esdragonöl dargestellt (acide draconique) und von Persoz (1841) aus den Oelen des Fenchels und Sternanises (acide ombellique) erhalten. Gerhardt zeigte später die Gleichheit der Anissäure mit der Draconsäure und Hempel die der Anissäure mit der Umbellinsäure.

Man gewinnt die Anissäure durch Oxydation des Anisalkohols, der anisyligen Säure, des Anethols oder des Anis-, Fenchel-, Sternanis- oder Esdragonöls mit Salpetersäure oder mit KO,Cr^2O^6 und Schwefelsäure.

Eigenschaften der Anissäure. Farblose, glänzende rhombische Säulen, luftbeständig, ohne Geruch, von kaum merklichem Geschmack. Schmilzt bei 175° bis 180° C. und siedet bei 275° bis 280° C. Sublimirt schon bei niederer Temperatur und destillirt unverändert. Kaum löslich in kaltem, ziemlich reichlich löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; röthet Lacmus. Ihre Alkali- und Erdalkalisalze sind krystallisirbar, löslich in Wasser. Anissaurer Baryt liefert durch Zersetzung in der Hitze Anisol = phenylsauren Methyläther $C^{14}H^8O^2 = C^2H^3O,C^{12}H^5O$); vergl. S. 320. Anissaures Silberoxyd = $AgO,C^{16}H^7O^5$ bildet fettig anzufühlende, glänzende Blättchen.

Anissäureanhydrid = $(C^{16}H^7O^5,C^{16}H^7O^5)$, erscheint in nadelförmigen, bei 99° C. schmelzenden Krystallen.

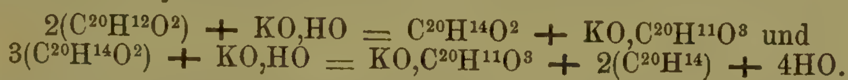
Man kennt: Anisoylchlorür $C^{16}H^7O^4Cl$, Anisoylamid $C^{16}H^7O^4,H^2N$, Nitranissäure $C^{16}H^7(NO^4)O^6$, Trinitranissäure $C^{16}H^5(NO^4)^3O^6$, Anisamsäure $C^{16}H^7(H^2N)O^6$, Anisursäure $C^{20}H^{11}NO^8$ (Analogon der Hippursäure) etc.

Cuminalkohol, Cuminaldehyd und Cuminsäure.

Das Römischkümmelöl (Ol. Cumini) ist in den Früchten von Cuminum Cyminum fertig gebildet enthalten, die nach Noad und Zwenger gegen 3 Proc. desselben bei wiederholter Destillation mit Wasser liefern. Es ist dünnflüssig, durch etwas Harz gelb gefärbt, schmeckt gewürzhaft, scharf und wenig bitter. Nimmt allmälig saure Reaction an. Spec. Gew. = 0,975. Beginnt bei 170° C. zu sieden; das bei 175° C. Uebergehende ist beinahe reines Cymen = $C^{20}H^{14}$; der Siedepunkt steigt und bei 230° bis 255° C. geht Cuminol (Cuminaldehyd) = $C^{20}H^{12}O^{2}$ über (Gerhardt und Cahours). Die Samen des Wasserschierlings, Cicuta virosa, liefern (aus 10 Pfund gegen 2 Unzen) ätherisches Oel, welches ebenfalls Cymen und Cuminol enthält (Trapp).

Cuminalkohol = $C^{20}H^{14}O^{2}$ = $C^{20}H^{13}O,HO$. Aeq. = 150.

Entdeckt von Kraut 1854. Entsteht bei'm Kochen von Cuminol mit concentrirter weingeistiger Kalilösung; als weitere Produkte treten Cuminsäure $HO,C^{20}H^{11}O^{3}$ und Cymen auf.



$$2(C^{20}H^{12}O^{2}) + KO,HO = C^{20}H^{14}O^{2} + KO,C^{20}H^{11}O^{3} \text{ und}$$
$$3(C^{20}H^{14}O^{2}) + KO,HO = KO,C^{20}H^{11}O^{3} + 2(C^{20}H^{14}) + 4HO.$$

Aus dem Retorteninhalte scheidet man durch Wasser den cymenhaltigen Cuminalkohol als Oel ab, welches durch $HO,NaO,S^{2}O^{4}$ von einem Rückhalte an Cuminol befreit, dann fractionirt destillirt wird.

Eigenschaften. Der Cuminalkohol ist ein farbloses Oel von schwachem, aber angenehmen Geruch und brennend gewürzhaftem Geschmack. Siedet (uncorrigirt) bei 243° C. Unlöslich in Wasser, in jedem Verhältnisse mischbar mit Alkohol und Aether. Concentrirte SO^{3} verharzt ihn; concentrirte NO^{5} oxydirt ihn zu Cuminsäure; schmelzendes KO,HO entwickelt daraus Cymen. Mit Benzoylchlorid gibt er butterartigen benzoësauren Cuminäther $C^{20}H^{13}O,C^{14}H^{5}O^{3}$. Wirkt auf Cuminylchlorid $C^{20}H^{13}Cl$ Natrium, so scheidet sich das Radical Cuminyl = $(C^{20}H^{13},C^{20}H^{13})$ aus, welches nach Cannizzaro und Rossi farblose Blättchen des monoklinometrischen Systems darstellt, unzersetzt oberhalb 360° C. siedet und unlöslich ist in Wasser, löslich in $C^{2}S^{4}$, Aether und Alkohol.

Cuminaldehyd (Cuminol, Cuminylwasserstoff) = $C^{20}H^{12}O^{2}$. Aequivalent = 148.

Die Reindarstellung desselben beruht auf seiner Fähigkeit, mit saurem schwefligsauren Natron die krystallinische Verbindung $NaO,C^{20}H^{12}O^{2},S^{2}O^{4} + 3HO$ zu liefern, aus welcher durch wässriges KO,CO^{2} unzersetzter Cuminaldehyd abgeschieden wird. Derselbe ist ein farbloses Oel von starkem Kümmelgeruch und scharfem, brennenden Geschmack. Spec. Gew. bei 0° C. = 0,983, bei 13° C. = 0,973. Siedet bei 220° C. (G. u. C.), bei 236°,6, unter 0,75 M. D. (Kopp).

Auf schmelzendes Aetzkali getröpfelt, gibt Cuminaldehyd cuminsaures Kali: $C^{20}H^{12}O^2 + KO,HO = H^2 + KO,C^{20}H^{11}O^3$ (Gerhardt und Cahours, 1841).

NO^5 erzeugt aus Cuminol Cuminsäure und Nitrocuminsäure. An der Luft verharzt und säuert sich der Cuminaldehyd.

Mit weingeistigem KO,HO erhitzt, gibt er Cuminalkohol, Cuminsäure und Cymen (siehe S. 385 bei Cuminalkohol).

Cuminsäure $= C^{20}H^{12}O^4 = HO,C^{20}H^{11}O^3 = HO,C^{20}H^{11}O^2,O$. Aeq. = 164. Entdeckt 1841 durch Gerhardt und Cahours. Entsteht bei Behandlung des Cuminalkohols und des Cuminaldehyds mit NO^5.

Darstellung. Man kocht Römischkümmelöl mit weingeistiger Lösung des KO,HO, bis der anfangs gebildete Cuminalkohol in Cymen und Cuminsäure zerlegt ist und fällt aus der durch Wasserzusatz vom Cymen befreiten Lösung mit HCl die Cuminsäure.

Eigenschaften. Weisse rhombische Tafeln oder Säulen, die schwach wanzenartig riechen und stark sauer reagiren. Die Cuminsäure schmilzt bei 115° C. und siedet über 250° C. Schwimmt auf siedendem Wasser (also schon bei 100° C.) als ein farbloses Oel, (wohl als Hydrat, vergl. S. 367 bei Benzoësäure), das sich schon mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Sublimirt unzersetzt in Nadeln. Ihr Dampf riecht sauer und erstickend. Kaum in kaltem, wenig in kochendem, leicht löslich in NO^5-haltigem Wasser. Leicht löslich in Weingeist, Aether, warmem Eisessig und concentrirter Schwefelsäure (ohne Färbung).

Cuminsäureanhydrid $= (C^{20}H^{11}O^3,C^{20}H^{11}O^3)$. Neutrales, geschmackloses, dickes Oel, mit der Zeit krystallisirend, von schwach ätherischem Geruch. Die cuminsauren Salze ähneln den benzoësauren.

Cuminsaures Ammoniak gibt bei'm Erhitzen erst Cuminamid, dann Cuminonitril.

Cuminsaurer Baryt $= BaO,C^{20}H^{11}O^3$, perlglänzende Schuppen von sehr bitterem Geschmack.

Cuminsäureäther $= C^4H^5O,C^{20}H^{11}O^3$, riecht nach Reinetten.

Mit überschüssigem BaO,HO destillirt, zerfällt die Cuminsäure in C^2O^4 und Cumen $C^{18}H^{12}$.

Man kennt Cuminylchlorid $C^{20}H^{11}O^2Cl$, Nitro- und Dinitrocuminsäure, Cuminursäure, Cuminamsäure und Oxycuminsäure, letztere $= C^{20}H^{12}O^6$.

Cumen und Cymen,

Cumen.

Syn. Cumol, Cume, Retinyl.

Formel $= C^{18}H^{12}$. Aequivalent = 120.

Entdeckt 1837 von Pelletier und Walter.

Findet sich im rohen Holzgeist und im Steinkohlentheeröl. Bildet sich bei der trocknen Destillation des Harzes von Pinus maritima, des cuminsauren Baryts und bei'm Erhitzen des Phorons $C^{18}H^{14}O^2$ mit PO^5. Durch Rectification über CrO^3 entfernt man daraus widrig riechende Stoffe. Vieles, was früher für Cumol gehalten wurde, ist nach Beilstein unreines Xylol gewesen.

Eigenschaften. Wasserhelles, stark lichtbrechendes Oel, weniger dünnflüssig als Toluol, diesem ähnlich riechend, von stechendem, etwas bittern Geschmack. Spec. Gew. = 0,87 bei 13° C. Siedet bei 148°,4 C. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist. Löst Jod, S, Harze. Wird durch siedende NO^5 zu Benzoësäure oxydirt; durch rauchende NO^5 zu Nitrobenzoësäure, aber vorher in Nitrocumen $C^{18}H^{11}(NO^4)$ verwandelt; durch rauchende $NO^5 + HO,SO^3$ in Dinitrocumen $C^{18}H^{10}(NO^4)^2$ und durch rauchende SO^3 in Cumenschwefelsäure $HO,C^{18}H^{11}S^2O^5$. Durch reducirende Mittel erhält man aus dem öligen Nitrocumen die ölige Basis Cumidin $C^{18}H^{13}N$ und aus den gelblichen Krystallen des Dinitrocumens die gelben Schuppen der Basis Nitrocumidin $C^{18}H^{12}(NO^4)N$.

Cymen.

Syn. Cymol, Camphen, Camphogen, Thymylwasserstoff.

Formel. $C^{20}H^{14}$. Aequivalent = 134.

Entdeckt von Gerhardt und Cahours (1841).

Findet sich im Römischkümmelöl (zu 44 Proc.), im Thymianöl, in dem Oel der ostindischen Umbellifere Ptychotis Ajowan und im Steinkohlentheeröl, besonders im schweren.

Es bildet sich bei'm Kochen des Cuminalkohols $C^{20}H^{14}O^2$ mit weingeistiger Kalilösung; bei'm Erhitzen von Wermuthöl $C^{20}H^{16}O^2$ mit PO^5 oder des Wurmsamenöls $C^{20}H^{18}O^2$ und $C^{20}H^{16}$ mit Jod oder verdünnter Salpetersäure; bei'm Destilliren des Camphers $C^{20}H^{16}O^2$ mit PO^5 oder ZnCl und bei Einwirkung schwacher Rothgluth auf ein Gemenge von C^2O^4 und Terpenthinöldampf $C^{20}H^{16}$.

Gewinnung. Das bei fractionirter Destillation des Römischkümmelöls unterhalb 200° C. Uebergegangene rectificirt man über KO,HO, welches alles noch vorhandene Cuminol zurückhält.

Eigenschaften. Das Cymen ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel von campherartigem Geruch (das aus Römischkümmelöl riecht anfangs citronenartig, aber nach Behandlung mit HO,SO^3 ebenfalls campherartig). Spec. Gew. bei 14° C. = 0,861. Siedet bei 177°,5 C. (Kopp). Unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist.

Bildet bei vorsichtigem Mischen mit stark abgekühlter rauchender Salpetersäure Nitrocymen $C^{20}H^{13}(NO^4)$: ein rothes schweres Oel, welches, durch H^4NS reducirt, die gelbe ölige Basis Cymidin $C^{20}H^{15}N$ liefert. Mit mässig verdünnter NO^5 gekocht, gibt das Cymen Toluylsäure $C^{16}H^8O^4$ und Nitrotoluylsäure $C^{16}H^7(NO^4)O^4$.

Kümmelöl (Oleum Carvi, von Carum Carvi).

Frisch farblos, bei'm Aufbewahren gelb werdend, von brennend gewürzhaftem Geschmack. Spec. Gew. des frischen Oeles 0,885 bis 0,910 bei 15° C. Enthält:

1) das bei 174° C. siedende Carven = $C^{20}H^{16}$ von 0,861 spec. Gew. bei 15° C. und feinem Kümmelgeruch;
2) das zwischen 225° und 230° C. siedende Carvol = $C^{20}H^{14}O^2$ von Kümmelgeruch und 0,953 spec. Gew. bei 15° C. und
3) ein färbendes Harz in kleiner Menge.

Dillöl. Oleum Anethi graveolentis.

Von 0,892 spec. Gew. bei 15°,5 C. Enthält vorzugsweise einen Kohlenwasserstoff $C^{20}H^{16}$, der bei 173° C. siedet. Rotationsvermögen + 206° (Gladstone).

Corianderöl. Ol. Coriandri sativi.

Blassgelb, von 0,878 spec. Gew. bei 15°,5 C. Siedet bei 150° C. Hauptbestandtheil nach Kawalier das Oel $C^{20}H^{18}O^{2}$, welches über PO^{5} destillirt das Oel $C^{20}H^{16}$ gibt.

Petersilienöl. Ol. Petroselini.

Aus den Früchten von Apium Petroselinum. Blassgelb, von 0,993 spec. Gew. bei 15°,5 C. (Gladstone). Enthält:

1) ein Oel = $C^{20}H^{16}$, dünnflüssig, zwischen 160° und 170° C. siedend (Löwig und Weidmann) und
2) Petersiliencampher = $C^{24}H^{14}O^{8}$ (Blanchet und Sell).

Dieser krystallisirt in farblosen Nadeln, schmilzt bei 30° C., erstarrt bei 21° C. und siedet bei 300° C. unter Zersetzung. Reagirt neutral, riecht schwach nach Petersilie, schmeckt campherartig und kratzend.

Wasserfenchelöl, aus den Früchten von Phellandrium aquaticum. Blassgelb, von 0,853 spec. Gew. bei 19° C. (Frickhinger).

Sellerieöl, aus Samen und Kraut von Apium graveolens. Wasserhell bis blassgelb, von 0,881 spec. Gew. (Tietzmann; Vogel).

Möhrenöl, aus frischen Wurzeln der cultivirten Daucus Carota. Farblos, von 0,886 spec. Gew. (Wackenroder).

Pimpinellöl:
a) aus weisser Wurzel (Pimpinella Saxifraga) goldgelb;
b) aus Pimpinella nigra Willd. hellblau; beide leichter als Wasser. (Bley).

Angelicaöl, aus der Wurzel von Angelica Archangelica. Farblos, von durchdringend campherartigem Geruch, an der Luft sich rasch bräunend. Wird in der Wurzel von kryst. flüchtiger Angelicasäure $C^{10}H^{8}O^{4} = HO,C^{10}H^{7}O^{3}$ begleitet (siehe S. 253).

Athamantaöl, aus dem Kraute von Athamanta Oreoselinum, enthält ein Oel = $C^{20}H^{16}$ von Wachholdergeruch, 0,843 spec. Gew., bei 163° C. siedend. Gibt mit HCl die flüssige Verbindung $C^{20}H^{16}$,HCl. In den Wurzeln und Samen findet sich das krystallisirbare nicht flüchtige Athamantin $C^{48}H^{30}O^{14}$, durch HCl in Valeriansäure $2(C^{10}H^{10}O^{4})$ und Oreoselon $C^{28}H^{10}O^{6}$ zerlegbar (Schnedermann und Winckler).

Imperatoriaöl, aus der Wurzel von Imperatoria Ostruthium, enthält:
1) ein Oel = $2C^{20}H^{16}$ + HO bei 170°—180° C. und
2) ein solches = $3C^{20}H^{16}$ + 2HO, zwischen 200°—220° C. destillirend.

Mit PO^5 behandelt gibt Imperatoriaöl den Kohlenwasserstoff $C^{20}H^{16}$, von Rosmaringeruch, der die flüssige Verbindung $3C^{20}H^{16} + 2HCl$ bilden kann (Hirzel).

Schierlingsöl. Im Kraut, in den Blüthen, den unreifen und reifen Samen von Conium maculatum findet sich ein neutrales flüchtiges Oel, begleitet von dem giftigen, ätherischöligen, basischen Coniin $= C^{16}H^{15}N$, das nach Werthheim als Conylenimid $= C^{16}H^{14}HN$ anzusehen ist (Conylen $= C^{16}H^{14}$, das zweiatomige Radical desselben). In den frischen Schierlingsblüthen findet sich neben Coniin auch das campherartige, flüchtige, basische Conydrin $C^{16}H^{17}NO^2$, das durch Verlust von H^2O^2 in Coniin übergeht. (Das Nähere über Coniin und Conydrin bei den Alkaloiden.)

Galbanumöl, in Gummi-Resina Galbanum von Galbanum officinale Don und Ferula erubescens Boissier. Caspar Neumann erhielt (1751) aus einem Pfunde Galbanum 6 Drachmen Ol. aeth. Galbani; Hlasiwetz und Mösmer vor kurzem 7 Procent desselben. Frisch völlig farblos, von balsamischem Galbanumgeruch; rechtsdrehend. Spec. Gew. = 0,884 bei 9° C. Siedet bei 161° C. Gibt mit HCl eine kryst. Verbindung, von Geruch nach Cajeputöl.

Asafoetidaöl, aus Gummi-Resina Asa foetida von Scorodosma foetidum Bunge. Stenhouse erhielt aus 1 Pfunde Asa foetida 1/8 Unze, Hlasiwetz (1849) aus ebensoviel höchstens 1 Loth ätherisches Oel. Dünnflüssig, hellgelb, von mildem, später scharfen Geschmack. Besitzt den Teufelsdreckgeruch im höchsten Grade und entwickelt gleich der Asa foetida fort und fort Schwefelwasserstoffgas. Erstarrt in der Kälte nicht. Kommt schon bei 135° C. bis 140° C. ins Sieden, wobei es sich unter Entwickelung von HS zersetzt. Der Siedepunkt steigt auf 180° bis 260° C. Im frischen Zustande sauerstoffrei. Bei'm Aufbewahren wird es sauer und andersriechend.

Das bei 180° C. übergehende Oel enthält neben C und H nur 1—2 Procent O, aber 22—23 Procent S; das bei 260° C. destillirende Oel nur 15 bis 17 Procent S, aber 15,6 bis 17 Proc. O (Stenhouse). Nach Hlasiwetz ist das frische Asafoetidaöl ein Gemenge von $C^{12}H^{11}S$ mit $C^{12}H^{11}S^2$. Es bildet durch NO^5 oder CrO^3 oxydirt Propionsäure $C^6H^6O^4$, Essigsäure, Oxalsäure und Schwefelsäure.

Ammoniaköl, aus Gummi-Resina Ammoniacum, von Dorema Ammoniacum Don, ist wasserhell, leichter als Wasser (L. Gmelin).

Sagapenumöl, aus Gummi-Resina Sagapenum von Ferula persica W. ist blassgelb, leichter als Wasser, riecht stark knoblauchartig, schmeckt ebenso, anfangs milde, dann bitterlich erwärmend. Verliert bei Einwirkung der Luft den Knoblauchgeruch und nimmt einen solchen nach Terpenthin und Campher an (Brandes).

Myrrhenöl, aus Gummi-Resina Myrrha, von Balsamodendron Ehrenbergianum Berg und wohl auch von B. Myrrha Nees.

Nach Ruickoldt lässt sich das ätherische Oel, das Myrrhol, von welchem die Myrrhe gegen 2 Procent enthält, nur aus dem weingeistigen Auszuge derselben durch Destillation gewinnen.

Das Myrrhol $= C^{20}H^{14}O^2$ (oder $C^{40}H^{28}O^4$) ist weingelb, dickflüssig, von balsamischem Myrrhengeruch und bitterem Geschmack, leichter als Wasser, schwerer als Weingeist. Die weingeistige Lösung gibt mit Wasser eine sauer reagirende, gelbliche Milch. An der Luft verdickt sich das Oel.

Das rothbraune Myrrhenharz $= C^{20}H^{14}O^4$ oder $C^{40}H^{28}O^8$ schmilzt bei 90°—95° C. und löst sich in Aether. Es reagirt neutral. Auf 168° C. erhitzt

geht es in ein saures Harz, in die Myrrhinsäure = $C^{20}H^{13}O^{3} + C^{20}H^{13}O^{3} = C^{40}H^{26}O^{6}$ über. (Ruickoldt).

Nach Gladstone hat das Myrrhenöl das spec. Gew. 1,019 bei 15°,5 C. und siedet bei 266° C.

Ueber das ätherische Oel von Gummi-Resina Bdellium, von Balsamodendron africanum Arnott und B. Mukul Hooker ist nichts weiter bekannt, als dass das Bdellium 1,2 Proc. davon enthalte.

Meccabalsamöl, aus Opobalsamum verum, Balsamum Gileadense seu de Mecca, von Balsamodendron gileadense. Dieses ätherische Oel ist dünnflüssig, riecht angenehm terpenthinartig, zugleich nach Citronen, Minze und Rosmarin, schmeckt kühlend und stechend, nicht bitter, reagirt neutral, hat ein spec. Gew. = 0,876 und bleibt noch bei — 12° C. flüssig.

Weihrauchöl oder Olibanumöl, aus ostindischem Olibanum (von Boswellia serrata seu thurifera) und arabischem oder afrikanischen Olibanum (von Boswellia floribunda). Braconnot erhielt aus Olibanum gegen 5 Procent blassgelbes, citronenartig riechendes Oel; Stenhouse 4 Procent farbloses, angenehm terpenthinartig riechendes Oel von 0,866 spec. Gew. bei 24° C, bei 162° C. siedend. Es ist ein Gemisch von sauerstofffreiem und sauerstoffhaltigen Oele, $5C^{20}H^{16} + 2C^{20}H^{16}O^{2}$.

Burseraöl oder Gomartöl, im Gomartharz, von Bursera gummifera; darin gegen 5 Procent betragend. Farblos bis gelb, von Terpenthingeruch. Gibt die kryst. Verbindung $C^{20}H^{16},HCl$ (Deville).

Elemiöl = $C^{20}H^{16}$. Im westindischen Elemi fand Bonastre 12,5 Proc. ätherisches Oel, Deville 13 Proc., Stenhouse nur 3,5 Procent. Schon Caspar Neumann definirt den Elemigeruch als einen an Foeniculum, Daucus und Apium erinnernden. Das Elemiöl ist farblos, dünnflüssig, von spec. Gew. = 0,849 bei 11° C., siedet bei 174° C. Rotationsvermögen links. Gibt feste und flüssige Verbindung $C^{20}H^{16},2HCl$. Das krystallisirbare Harz des Elemi, das Amyrin, ist nach Hess und Marchand = $2(C^{20}H^{16}) + HO$.

Copaivabalsamöl, Oleum Balsami Copaivae, aus den Balsamen verschiedener Arten von Copaifera, Fam. Caesalpineen. Man unterscheidet:

a) brasilianischen Copaivabalsam, dünn, klar, hellfarbig, von gewürzhaft kratzendem und scharf bitteren Geschmack;
b) westindischen Copaivabalsam, dickflüssig, nicht völlig klar, goldgelb bis bräunlich, noch unangenehmer als der vorige schmeckend.

Bestandtheile des Copaivabalsams:

1) ätherisches Oel = $C^{30}H^{24}$;
2) Copaivasäure = $C^{40}H^{30}O^{4}$, d. i. ein saures krystallisirbares Harz und
3) ein amorphes, neutrales Harz.

Das Copaivabalsamöl = $C^{30}H^{24}$ ist dünnflüssig, farblos, vom Geruch des Balsams und scharfem, anhaltend bitteren Geschmack. Er-

starrt bei — 26° C. theilweise. Spec. Gew. 0,88 bis 0,91, siedet bei 245° bis 260° C. Linksdrehend. Löst sich in 2½ Theilen absoluten Alkohol und in 25—30 Th. Weingeist von 0,85 spec. Gew. Gibt eine flüssige und eine feste Verbindung $C^{30}H^{24}$,3HCl; die feste schmilzt bei 77° C.

Paracopaivaöl, aus brasilianischem Copaivabalsam, ist dickflüssig, linksdrehend, von 0,91 spec. Gew. Gibt mit HCl keine Krystalle.

Prüfung des Copaivabalsams. Spec. Gew. desselben = 0,95. Hinterlässt bei'm Verdampfen 30 bis 60 Proc. eines hellbräunlichgelben spröden Harzes, völlig löslich in schwachem Weingeist. (War ihm fettes Oel beigemischt, so bleibt der Rückstand klebrig und löst sich nicht ganz in schwachem Weingeist.) 3 Theile Balsam geben mit 1 Theil Aetzammoniakflüssigkeit eine klare Lösung. Auch mit Kalilauge, aus 1 Theil KO,HO und 2 Th. HO bereitet, gibt er ein klares Gemisch, völlig löslich in Spir. Vin. rectificatissimus. (Unlösliche Flocken deuten auf beigemengtes fettes Oel.) 8 Theile Balsam, mit 1 Theil MgO gemischt, erhärten zu einer Masse, aus der sich Pillen formiren lassen (Hannövr. Pharm. 1861). Vermischt sich mit Jod bei langsamen Zusatz ohne Verpuffung.

Anwendung. Innerlich.

Gurgunbalsam (Holzöl, Woodoil) von Dipterocarpus laevis (Telia Gurgun Drury) in Ostindien. Rothbraun, grünschillernd, dicker als Olivenöl, von mildem Copaivabalsamgeruch, 0,964 spec. Gew., löslich in 2 Theilen absoluten Alkohol. Bei 130° C. wird er etwas trübe und so dick, dass er aus dem umgekehrten Gefässe nicht mehr ausfliesst (Copaivabalsam besitzt diese Eigenschaft nicht. Hanbury).

Bestandtheile nach C. Werner:

1) Gurgunöl $C^{40}H^{32}$, zu 20 Procent; spec. Gew. 0,904 bei 15° C. Siedet bei 255° C. Linksdrehend. Gibt mit HCl keine feste Verbindung.

2) Gurgunsäure = $C^{44}H^{34}O^{8}$, bildet weisse Krystalle, schmilzt bei 220° C., erstarrt bei 180° C., siedet bei 260° C. und destillirt unter theilweiser Zersetzung. Das Silberoxydsalz = 2AgO,$C^{44}H^{32}O^{6}$.

Der Gurgunbalsam wird in Ostindien statt des Copaivabalsams angewendet.

Cubebenöl, Oleum Cubebarum, aus den Früchten von Piper Cubeba. Aus 1 Pfund derselben erhielt Oberdörfer 2 Unzen, Busse 2½ Unzen Oel. Anfangs geht dünnflüssiges, später dickflüssiges Oel über (Meyer). Formel = $C^{30}H^{24}$. Wasserhell, dickflüssig, von brennendem Geschmack. Spec. Gew. 0,923—0,933 bei 17° C. Siedet bei 250°—260° C. Linksdrehend. Gibt die Verbindung $C^{30}H^{24}$,2HCl, in Prismen, die bei 131° C. schmelzen.

Cubebenstearopten (Cubebencampher) = $C^{30}H^{26}O^{2}$. Rhomboëdrische Krystalle, von schwachem Cubebengeruch und kühlendem Geschmack. Spec. Gew. 0,926, schmilzt bei 68° C. Siedet bei 150°—155° C. Das von Capitaine und Soubeiran entdeckte Cubebin = $C^{60}H^{30}O^{18}$ (nach Heldt) ist ein krystall. Harz, dessen weingeistige Lösung bitter schmeckt.

Pfefferöl = $C^{20}H^{16}$ (Dumas) aus weissem und schwarzen Pfeffer (Piper nigrum). Wasserhell, dünnflüssig, von starkem Pfeffergeruch, aber mildem Geschmack. Spec Gew. 0,864, siedet bei 168°—170° C. Mit Kalium erwärmt, nimmt es einen Geruch nach Citronen an (Gerhardt).

Nelkenöl. Oleum Caryophyllorum.

Essence de Girofles. Oil of Cloves.

Aus den Gewürznelken, von Caryophyllus aromaticus (Eugenia caryophyllata Thunberg), durch wiederholte Destillation mit Wasser gewonnen; eine geringere Sorte aus den Stielen der Gewürznelken.

Van Hees erhielt aus 25 Pfund holländischen Nelken nach 8maliger Destillation 74 Unzen Oel von 1,033 spec. Gew.; aus ebensoviel Nelkenstielen nur 16 Unzen Oel von 1,049 spec. Gew.; aus 10 Pfund Amboinanelken nach 6maliger Destillation 31 Unzen Oel von 1,040 spec. Gew. und aus 8 Pfund Bourbonnelken 21 Unzen Oel von 1,035 spec. Gew.

Fr. Jahn gewann (1851) bei Destillation mit Kochsalzwasser aus 4 Civilpfund Nelken höchstens 13 Unzen Oel von 1,045 bis 1,075 spec. Gew.

Eigenschaften des Nelkenöls. Frisch farblos, mit dem Alter wird es gelb bis bräunlich und dickflüssig. Geruch kräftigst nelkenartig, Geschmack brennend, feurig gewürzhaft. Spec. Gew. des reinen, selbstbereiteten, frischen Oeles 1,045 bis 1,052 (Zeller) 1,03—1,06 (Hannövr. Pharm. 1861). Bleibt noch bei — 18° C. flüssig, setzt jedoch mit der Zeit Stearopten ab.

Bestandtheile des Nelkenöls:

1) Nelkenkohlenwasserstoff = $C^{30}H^{24}$ und
2) Nelkensäure oder Eugenol = $C^{20}H^{12}O^{4}$.

Nelkenkohlenwasserstoff.

Bei'm Schütteln des Nelkenöls mit starker Kalilauge oder Natronlauge löst sich die Nelkensäure, während der Kohlenwasserstoff, etwa 1/10 des ganzen Oeles betragend, auf der Lauge schwimmen bleibt. Bei Destillation des Gemenges geht der Kohlenwasserstoff mit den Wasserdämpfen über, während die Nelkensäure an Alkali gebunden zurück bleibt.

Der Nelkenkohlenwasserstoff $C^{30}H^{24}$ riecht ähnlich dem Terpenthinöl, hat aber nichts von der Schärfe desselben und ist dünner flüssig als dieses. Spec. Gew. bei 14° C. = 0,902 (G. Williams), bei 18° C. = 0,918 (Ettling). Siedet bei 251° C. (G. Williams), bei 255° C. (Brüning). Schwerlöslich in Weingeist. (Hat viel Aehnlichkeit mit dem isomeren Copaivaöl und Cubebenöl.)

Nelkensäure oder Eugenol.

Formel = $C^{20}H^{12}O^{4}$ = $HO,C^{20}H^{11}O^{3}$. (Isomer mit Cuminsäure).

Entdeckt von Bonastre (1827) im Nelkenöl und im ätherischen Pimentöl (von Myrtus Pimenta); von Dumas, Ettling, Chiozza, Calvi, Brüning und Greville Williams weiter untersucht. Stenhouse fand Eugènol im ceylanischen Zimmtblätteröl neben dem Kohlenwasserstoff $C^{20}H^{16}$ von 0,862 spec. Gew., 160°—165° C. Siedepunkt und Cymengeruch.

Meyer und Reiche fanden im weissen Zimmt (Canella alba) neben Mannit ein ätherisches Oel (aus 10 Pfund Canella 12 Drachmen Oel), leichter als Wasser, trennbar in Nelkensäure, schwerer als Wasser und ein neutrales Oel von Cajeputölgeruch, leichter als Wasser.

Das ätherische Lorbeeröl (aus den Beeren von Laurus nobilis) enthält nach Gladstone Nelkensäure von 252° C. Siedepunkt und den Kohlenwasserstoff $C^{20}H^{16}$ von 0,850 spec. Gew. bei 20° C. und bei 171° C. siedend. Nach Carl Blas zeigt ächtes ätherisches Lorbeeröl grünlichgelbe Farbe, ist etwas dickflüssig, hat 0,932 spec. Gew. bei 15° C., reagirt etwas sauer und riecht wie Lorbeeren und Terpenthinöl. Es enthält nach C. Blas keine Nelkensäure, sondern:

1. einen Kohlenwasserstoff $C^{20}H^{16}$, siedet bei 164° C. von 0,908 sp. Gew. bei 15° C., Rotation — 23°,35 bei 16° C.
2. einen Kohlenwasserstoff $C^{36}H^{24}$, siedet bei 250° C., von 0,925 sp. Gew. bei 15° C. und — 7,23 Rotation bei 15° C.
3. ein wenig Laurinsäure $C^{24}H^{24}O^{4}$, schmilzt bei 42° C. und
4. Spuren von grünem Farbstoff.

(Annal. Ch. Pharm. April 1865).

Das ätherische Oel von Myrtus Pimenta enthält nach C. Oeser Nelkenkohlenwasserstoff $C^{30}H^{24}$ bei 255° C. siedend und Nelkensäure $C^{20}H^{12}O^{4}$ von 251° C. Siedepunkt.

Im ätherischen Oel des brasilianischen Nelkenzimmts (von Persea caryophyllata) ist ebenfalls ein saures Oel, schwerer als Wasser, ähnlich der Nelkensäure (Martius).

Die von Sobrero durch trockene Destillation des Olivils (aus Oelbaumharz) erhaltene Pyrolivilsäure = $C^{20}H^{12}O^{4}$ + HO ist wohl nur unreine Nelkensäure (Limpricht).

Darstellung. Man löst Nelkenöl in Natronlauge, erhitzt in der Retorte, bis aller Kohlenwasserstoff überdestillirt ist, säuert den Rückstand mit HCl an, entwässert die ölig abgeschiedene Nelkensäure durch CaCl und rectificirt sie (G. Williams).

Oder man stellt sich Krystalle von nelkensaurem Kali durch Zusammenbringen des Nelkenöls mit concentrirter Kalilauge dar und zerlegt sie durch eine stärkere Säure.

Eigenschaften der Nelkensäure (des Eugenols). Klares farbloses Oel, welches nach kurzem Sieden, sowie bei'm Aufbewahren sich bräunt. Von Gewürznelkengeruch, scharfem und brennenden Geschmack. Spec. Gew. 1,0684 bei 14° C. (G. Williams), 1,076 (Stenhouse), 1,079 (Ettling). Siedet bei 243° C. (Stenhouse), 245° C. (Ettling), 248° C. (Brüning), 251° C. (G. Williams), bei 254° C. (Dumas).

Saures nelkensaures Kali = $KO,C^{20}H^{11}O^3 + C^{20}H^{12}O^4$ ist krystallisirbar (Brüning).

Nelkensaures Natron. Krystalle, in 10—12 Theilen kalten Wasser löslich, besitzen noch den brennenden Geschmack des Nelkenöls (Bonastre).

Nelkensaurer Baryt = $BaO,C^{20}H^{11}O^3$, perlglänzende Blättchen.

Nelkensaures Eisenoxyd ist ein rother, bald violett bis blau werdender Niederschlag.

Nelkensaure Alkalien fällen Kupferoxydsalze braun und Bleiessig gelb. Nelkenöl, mit Bleiglätte gekocht, gibt pflasterartiges basisch nelkensaures Bleioxyd (Bonastre).

Bei'm Abdampfen ihrer Lösung verlieren die nelkensauren Salze einen Theil ihrer Säure und werden basisch (Ettling).

Mit Baryt destillirt liefert die Nelkensäure das ölige, schon bei 142° C. siedende Caryophyllol $C^{18}H^{12}$ (Church).

Cahours hat Verbindungen der Nelkensäure mit Benzoësäure (Benzeugenyl $C^{20}H^{11}O^3,C^{14}H^5O^3$), Toluylsäure, Cuminsäure und Anissäure dargestellt, die erst durch schmelzendes KO,HO wieder in Nelkensäure und die damit verbundene Säure zerlegt werden (dem Athamantin analoge harzige Verbindungen).

Das Eugenol ist dem Phenol nahe verwandt. Beide sind keine ächten Alkohole, auch keine Aldehyde, sondern Körper eigner Art (Cahours).

Isomer der Nelkensäure ist das neutrale Eugenin $C^{20}H^{12}O^4$ (Dumas), dessen perlglänzende Blättchen zuerst Bonastre aus destillirtem Nelkenwasser sich abscheiden sah. Das harzige krystallisirbare Caryophyllin = $C^{20}H^{16}O^2$ scheidet sich aus weingeistigen Auszügen der Gewürznelken ab.

Cajeputöl.

Oleum Cajeputi.

Aus den Blättern von Melaleuca Cajeputi Roxb. (dem javanischen), M. trinervis Hamilton oder M. minor Smith (dem amboinischen) und M. Leucadendron (dem molukkischen) Cajeputbaum gewonnen. Man destillirt (nach Rumph) die Blätter, nachdem sie eine Nacht über, fest in Säcke eingedrückt, sich erhitzt haben, mit Wasser. Das mit dem Oel übergehende Wasser röthet Lacmus.

Eigenschaften des rohen Oeles. Dünnflüssig, blass grünlichgelb, zuweilen stärker grün gefärbt, in Folge eines Gehaltes einer Kupferverbindung oder einer Verfälschung mit Schafgarbenöl. Mit Wasser rectificirt, sind die ersten ¾ wasserhell, das letzte ¼ erscheint grün (Schönfelder); die ersten ⅞ sind wasserhell, das letzte ⅛ ist olivengrün (Guibourt); das Kupfer bleibt bei der Rectification bei'm Rückstande. Spec. Gew. 0,924 bis 0,978. Geruch durchdringend campherartig, Geschmack erwärmend, hintennach kühlend.

Das rectificirte Cajeputöl = $C^{20}H^{18}O^2$ (Blanchet) ist klar und farblos, neutral, ohne Rotationsvermögen. Spec. Gew.

0,907 bis 0,919 (Zeller); 0,915 (Schönfelder); 0,916 bis 0,919 bei 18° C. (Guibourt); 0,927 bei 25° C. (Blanchet); 0,9203 bei 15°,5 C. (Gladstone). Leicht löslich in Alkohol. Mischbar mit Jod, ohne zu explodiren. Salzsaures Gas färbt das Oel blau, violett und zuletzt amethystroth.

Prüfung. Zugemischtes Terpenthinöl und Rosmarinöl erniedrigen das specifische Gewicht des Cajeputöls; ein aus Campher und Rosmarinöl nachgekünsteltes Oel lässt bei Verdunstung Campher zurück. Kupferhaltiges Oel gibt sein CuO an damit geschüttelte HCl ab, die sich dann mit Ferrocyankalium röthet (W. Döbereiner).

Dem Cajeputöl gleichen (nach Gladstone) die Oele von Melaleuca ericifolia, von 0,9030 spec. Gew. und von Melaleuca linarifolia, von 0,9016 spec. Gew. bei 15° C.

Myrtenöl (von Myrtus communis) hat 0,8911 spec. Gew. und besteht zu 3/4 aus dem Kohlenwasserstoff $C^{20}H^{16}$, von 160°—170° C. Siedepunkt. Der rothbraune Destillationsrückstand entwickelt Schwefelwasserstoff (Gladstone).

Verbenaöl (von Aloysia citriodora) ist roth, gibt rectificirt ein sauerstoffhaltiges Oel und einen Rückstand, welcher HS entwickelt (Gladstone).

Eucalyptus oleosa gibt ein Oel von 0,9322 spec. Gew., dem Cajeputöl ähnlich. Das Oel der Blätter von Eucalyptus resinifera besteht aus einem wie Terpenthinöl riechenden Kohlenwasserstoff $C^{20}H^{16}$. Das Oel von Eucalyptus amygdalina hat 0,881 spec. Gew. bei 15°,5 C. (Gladstone).

Calmusöl. Oleum Calami. Aus den Wurzelstöcken von Acorus Calamus. Frisch geben sie 1 Procent, einjährige trockne 1,4 Proc. Oel. Blassgelb, röthlich- bis bräunlichgelb. Spec. Gew. 0,89—0,94 (Zeller), 0,939 bis 0,941 bei 15°,5 C. (Gladstone), 0,95—0,984 (van Hees). Enthält nach Schnedermann ein Oel $= C^{20}H^{16}$, unterhalb 195° C. siedend und ein bei 260° C. siedendes Oel $C^{20}H^{16}O^2$. Nach Gladstone besteht es fast ganz aus einem bei 260° C. siedenden Kohlenwasserstoff und gegen Ende der Destillation geht ein blaues Oel (Azulen) über.

Cascarillöl, aus der Rinde von Croton Eluteria. Sie liefert 0,35 bis 1 Procent ätherisches Oel. Dunkelgelb (auch grünlich bis blau). Riecht nach Citronen, Campher und Thymian und schmeckt bitter. Spec. Gew. 0,896 bei 15° C. Nach Völckel ein Gemenge eines Kohlenwasserstoffs und eines sauerstoffhaltigen Oeles. Nach Gladstone ein Gemenge zweier Kohlenwasserstoffe von sehr verschiedenem Siedepunkt; der eine derselben riecht nach Limonenöl, der andere nach Calmus.

Ingweröl, aus dem Rhizom von Zingiber officinale. Gelb, von brennendem Geschmack und von 0,893 spec. Gew. Enthält ein Oel $= 4C^{20}H^{16} + 5HO$, welches durch PO^5 in das Oel $C^{20}H^{16}$ verwandelt wird (Papusek).

Zittwerwurzelöl aus dem Rhizom von Curcuma Zedoaria. Blassgelb, dickflüssig, schwerer als Wasser, von Camphergeruch und feurigem und bitteren Geschmack (Bucholz).

Galgantöl aus Rhizoma Galangae. Gelb, rectificirt wasserhell, leichter als Wasser, dem Cajeputöl ähnlich riechend. Neben ätherischem Oel enthält das Destillat kohlensaures Ammoniak. Aether zieht aus Rhizoma Galangae einen brennend schmeckenden Balsam, aus welchem sich farblose Krystalle von Kämpferid = $C^{40}H^{16}O^{14}$ abscheiden, welche HO,SO^3 blaugrün färben. (Rudolph Brandes).

Muscatblüthenöl oder Macisöl, Oleum Macidis (aus dem Arillus der Muskatennuss, von Myristica moschata). Die Macis liefert 4 bis 7,7 Procent ätherisches Oel. Dieses ist wasserhell bis gelblich, von 0,870 spec. Gew. bei 21° C., rechtsdrehend und fulminirt mit Jod. Es besteht aus einem Kohlenwasserstoff dem Macen = $C^{20}H^{16}$ und einem sauerstoffhaltigen Oele $C^{20}H^{16},HO$.

Das Macen $C^{20}H^{16}$ riecht wie Thymian, hat 0,853 spec. Gew. bei 17°,5 C., siedet bei 160° C. und gibt die campherartig riechende krystallisirte Verbindung $C^{20}H^{16},HCl$ (C. Schacht).

Muscatnussöl. Die Muskatnüsse geben 6 Procent ätherisches Oel (L. F. Bley). Wasserhell, dünnflüssig, von campherartigem Geschmack. Spec. Gew. 0,883 bis 0,907 bei 15°,5 C. Enthält neben einem dem Carven ähnlichen Kohlenwasserstoffe ein sauerstoffhaltiges Oel von 0,947 spec. Gew. und 224° C. Siedepunkt (Gladstone). Nach Cloëz besteht das Muskatnussöl zumeist aus dem Kohlenwasserstoff $C^{20}H^{16}$, von 0,853 spec. Gewicht bei 15° C.; er ist dünnflüssig, linksdrehend, siedet bei 165° C. und gibt die flüssige Verbindung $C^{20}H^{16},HCl$.

Aus dem Muskatnussöl setzt sich das Myristicin (Muskatnussstearopten) = $C^{20}H^{20}O^6$ ab. Es bildet farblose Nadeln von Muskatgeruch und -Geschmack ist sublimirbar und löslich in 19 Theilen siedenden Wasser (Mulder).

Pichurimöl, aus den Pichurimbohnen, von Nectandra Puchury. Gelblich, von Geruch nach Sassafras und Lorbeeröl und scharfbrennendem Geschmack. Enthält:

1) ein bei 150° C. siedendes, farbloses, leicht bewegliches Oel, vom Geruch der Blätter des Teucrium Marum;
2) ein farbloses, bei 165°—170° C. siedendes Oel von Orangengeruch;
3) ein gelblichgrünes Oel, zwischen 230° und 240° C. siedend, vom Geruch der Pichurimbohnen und
4) ein bei 260°—265° C. siedendes, dunkelblaues Oel, von schwachem Geruch.

Borneocampher und gemeiner Campher.

Pelouze führte 1841 durch Oxydation den Borneocampher $C^{20}H^{18}O^2$ in gemeinen Campher $C^{20}H^{16}O^2$ über. Doch steht deshalb der letztere dem ersteren nicht als ächter Aldehyd zur Seite, da er sich durch Oxydation nicht in eine Säure $C^{20}H^{16}O^4$, sondern nur in Camphersäure $C^{20}H^{16}O^8$ und Cam-

phresinsäure $C^{20}H^{14}O^{14}$ verwandeln lässt. Der gemeine Campher wird durch nascirenden Wasserstoff nicht in Borneocampher zurückgeführt und vereinigt sich auch nicht mit sauren schwefligsauren Alkalien. Die Camphersäure $C^{20}H^{16}O^{8}$ lässt sich durch Jodphosphor nicht in eine Säure $C^{20}H^{16}O^{4}$ verwandeln (B. Tollens und R. Fittig; Ann. Ch. u. Pharm. März 1864).

Borneocampher, Borneol oder Camphol.

Syn.: Alkohol campholique (Berthelot). Barroscampher.

Formel. $C^{20}H^{18}O^{2} = C^{20}H^{17}O,HO$. Aequivalent = 154.

Findet sich in geringer Menge in den Rissen der Rinde älterer Bäume von Dryobalanops Camphora auf Borneo und Sumatra.

Der von Junghuhn durch Einschnitte in die Rinde dieses Baumes gesammelte Balsam enthält nach Lallemand:

1) ein ätherisches Oel = $C^{20}H^{16}$, von starkem Geruch, rechtsdrehend, von 0,86 spec. Gew. bei 15° C., zwischen 180° und 190° C. siedend. Bildet den kleineren Theil des Balsams;
2) ein ätherisches Oel = $C^{30}H^{24}$, dickflüssig, klebrig, von 0,90 bis 0,92 spec. Gew., zwischen 255° und 270° C. siedend und
3) ein dem Colophonium ähnliches, brüchiges, neutrales Harz = $C^{60}H^{46}O^{4}$.

Eigenschaften des Borneocamphers. Farblose, durchscheinende, spröde, krystallinische Masse, von Geruch nach Campher und Pfeffer. Die Krystalle sind reguläre 6seitige Prismen des rhomboëdrischen Systems. Leichter als Wasser, schmelzbar bei 198° C., sieden bei 212° C., wobei der Campher ölartig unverändert überdestillirt und bei'm Erkalten erstarrt. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit mässig starker NO^{5} erwärmt, geht er unter Entwickelung von NO^{2} in gemeinen Campher $C^{20}H^{16}O^{2}$ über. Mit PO^{5} destillirt liefert er Borneen $C^{20}H^{16}$.

Gerhardt erhielt Borneocampher künstlich durch Einwirkung von weingeistigem KO,HO auf Borneen $C^{20}H^{16}$ (des Baldrianöls).

Nach Berthelot stellt man künstlichen Borneocampher, den er Camphol nennt, dar, indem man 10 Gramme gemeinen Campher, 5 Gramme KO,HO oder NaO,HO und 25—30 Gramme gewöhnlichen Weingeist, 8 bis 10 Stunden lang bei 180°—200° C. in zugeschmolzener Glasröhre im Oelbade erhitzt. Das Produkt der Einwirkung wird mit Wasser gewaschen und das darin Unlösliche destillirt. Das bei 212° C. übergegangene Camphol wird mit der doppelten Menge Stearinsäure in verschlossener Glasröhre erhitzt, wobei sich stearinsaurer Campholäther bildet, während der noch beigemengte gemeine Campher unverbunden bleibt und bei'm Erhitzen des Gemenges in offener Schale oder in einer Retorte bei 160°—180° C. sich verflüchtigt. Man mengt den Rückstand mit NaO,HO + CaO und erhitzt ihn in der Retorte im Oelbade auf 120° C., wobei das Camphol sublimirt. Ausbeute 1/20 des genommenen Camphers.

Eigenschaften des Camphols. Campherartige, krystallinische, durchsichtige oder weisse zerreibliche Masse, mit einer charakteristischen Zähigkeit begabt, vom Geruch nach Campher und Schimmel. Leicht sublimirbar und etwas unterhalb 220° C. destillirbar. Der Schmelzpunkt liegt nahe dem Siedepunkt. Molekularrotationsvermögen $[\alpha]j = + 44°,9$ (während das des Borneocamphers nur + 33°,4 ist).

Salzsaurer Campholäther = $C^{20}H^{16},HCl$, entsteht bei 10stündiger Erhitzung des Camphols mit dem 10fachen Gewicht kaltgesättigter wässriger Salzsäure bei 100° C. in zugeschmolzener Glasröhre. Gleicht in Krystallisation,

Geruch und phys. Eigenschaften dem sogenannten künstlichen Campher von Kind, besitzt aber ein anderes Rotationsvermögen als dieser.

Benzoësaurer Campholäther = $C^{20}H^{17}O,C^{14}H^{5}O^{3}$. Farbloses, geruchloses neutrales Oel, löslich in Aether.

Stearinsaurer Campholäther = $C^{20}H^{17}O,C^{36}H^{35}O^{3}$. Entsteht bei 10stündiger Erhitzung von Camphol mit Stearinsäure auf 200° C. in zugeschmolzener Glasröhre. Das Produkt behandelt man kurze Zeit vorsichtig mit gelöschtem Kalk und Aether zur Entfernung freier Stearinsäure. Die ätherische Lösung wird verdunstet und aus dem Rückstand durch Erwärmen auf 150° C. das freie Camphol verjagt. Der stearinsaure Campholäther bleibt als neutrales, geruchloses, klebriges und farbloses Oel zurück, das bei'm Aufbewahren fest und krystallinisch wird. Noch bei 250° C. erleidet er keine Veränderung. Mit CaO,HO auf 120° C. erhitzt, gibt es stearinsauren Kalk und freies Camphol, welches sublimirt.

Dem Borneocampher und Camphol isomer sind:

1) Bernsteincamphol $C^{20}H^{18}O^{2}$, dessen Rotationsvermögen nur $^{1}/_{10}$ von dem des künstlichen Camphols ist. 1 Kilogramm Bernstein liefert mit Kalilauge destillirt 3 Gramme solchen Camphols (Berthelot und Buignet).

2) Krappcamphol $C^{20}H^{18}O^{2}$ (Linksborneol), von Jeanjean 1856 im Fuselöl des aus Krappwurzeln gewonnenen Weingeists entdeckt. Lenkt die Polarisationsebene so weit nach Links, als der natürliche Borneocampher nach Rechts, ist aber im Uebrigen diesem gleich.

3) Cajeputöl, 4) Corianderöl und 5) Osmitopsisöl (aus der südafrikanischen Osmitopsis asteriscoides).

Gemeiner Campher.

Camphora. Camphre. Camphire.

Syn.: Laurineencampher, Lauruscampher, japanischer, chinesischer, holländischer, Formosa-Campher. Kisten- oder Tubbencampher. Rechtsdrehender Campher. Oxyde de camphène. Aldehyde campholique (Berthelot).

Formel. $C^{20}H^{16}O^{2}$. Aequivalent = 152.

Geschichtliches. Des Camphers thut zuerst Aëtius (gegen Ende des 5. Jahrhunderts n. Chr. Geb.) Erwähnung. Die Araber brachten ihn nach Europa.

Vorkommen. In allen Theilen (vornehmlich im Holz, in den Zweigen und Blättern) des in China und Japan heimischen Campherbaums (Laurus Camphora L.).

Das ätherische Oel des Campherbaums ist nach Lallemand eine Auflösung des Camphers $C^{20}H^{16}O^{2}$ in sauerstofffreiem Campheröl $C^{20}H^{16}$, das bei 180° C. siedet und dessen Rotationsvermögen $[\alpha]j = +48°$ C. Gibt die kryst. Verbindung $C^{20}H^{16},2HCl$, schmelzbar bei 42° C., molekulär identisch mit salzsaurem Citronenöl.

Darstellung des Camphers. In der Heimath des Campherbaums kocht man die zerkleinerten Theile desselben mit Wasser in Kesseln, die mit Binsen oder Reisstroh und mit einem irdenen Helme bedeckt sind. Der Campher sublimirt sich in das Stroh in Form kleiner Körner.

In Europa wird dieser rohe Campher einer Sublimation für sich oder gemengt mit Aetzkalk oder Kreide unterworfen und das Produkt als raffinirter Campher in den Handel gebracht. Bei dieser Sublimation in flachen gläsernen Kolben ist es nöthig, dass der Kolben an der Stelle, wo sich das Campherbrod bilden soll, eine Temperatur besitze, wenig unter dem Schmelzpunkte des Camphers (wenig unter 175° C.); ist das Gefäss heisser, so schmilzt der Campher wieder herab und ist es nicht heiss genug, so bildet er nur ein wolliges und kein dichtes Sublimat.

Gemeiner Campher entsteht: bei'm Erhitzen des ätherischen Campheröls mit NO^5; bei Einwirkung der NO^5 auf Borneocampher; bei'm Destilliren von NO^5 über Bernstein; bei Einwirkung von rauchender NO^5 auf Baldrianöl oder Salbeiöl, von KO,Cr^2O^6 und SO^3 auf Rainfarrnöl und von Chlor auf Sassafrasöl.

Aus dem kryst. Chlorhydrat des Terpenthinöls $C^{20}H^{16},HCl$ lässt sich durch vorsichtige Behandlung mit Seife (siehe bei Terpenthinöl) das kryst. Camphen $C^{20}H^{16}$ abscheiden, das bei 46° C. schmilzt, bei 160° C. sich verflüchtigt und durch Platinschwarz und Sauerstoffgas der Luft zu Campher $C^{20}H^{16}O^2$ oxydirt wird (Berthelot).

Das ätherische Baldrianöl (von Valeriana officinalis) enthält neben Valeriansäure $C^{10}H^{10}O^4$ und einem sauerstoffhaltigen Oele (Valerol), das bei 160° C. siedende Borneen $C^{20}H^{16}$, welches mit weingeistigem KO,HO behandelt Borneocampher $C^{20}H^{18}O^2$ liefert, der durch Oxydation mit NO^5 in gemeinen Campher übergeführt wird (Gerhardt).

Der käufliche Campher enthält etwa 1 Procent Borneol $C^{20}H^{18}O^2$ (Berthelot).

Eigenschaften. Der gemeine Campher sublimirt in völlig durchsichtigen hexagonalen Tafeln, Combinationen eines regulären hexagonalen Prismas mit einer hexagonalen Pyramide, durch eine breite Basis abgestumpft. Die Krystalle des Camphers sind inactiv, während der durch Wärme geschmolzene Campher auf polarisirtes Licht wirkt. Rotationsvermögen = 37°,4 Rechts; es nimmt bei zunehmender Verdünnung seiner Lösung ab (Biot).

Im Handel erscheint der Campher in concav-convexen, in der Mitte mit einem Loche versehenen Broden von körnig krystallinischem Gefüge, zerbröckelnd, aber zähe und für sich unterm Pistill schwer zu pulvern. (Auf dem Reibeisen lässt er sich gröblich und mit Weingeist benetzt, zu feinem Pulver im Mörser zerreiben.) Riecht eigenthümlich durchdringend, schmeckt erwärmend, brennend und

bitter. (Der Camphergeruch wird verdeckt durch Zusammenreiben des Camphers mit Moschus, Asafoetida, Sagapenum, Galbanum, Tolubalsam, Anime etc.) Spec. Gew. = 1,000 bei 0° C., = 0,998 bei 6°,25 C. und = 0,992 bei 12°,5 C. Verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur, schmilzt bei 175° C. und siedet bei 204° C. Sublimirt unzersetzt. Stückchen Campher, auf Wasser gebracht, rotiren auf demselben; nach Mateucci in Folge der gleichzeitigen Lösung des Camphers im Wasser und der Verdunstung desselben an der Luft.

Er löst sich in 100 Theilen kalten Wassers; diese Aqua camphorata trübt sich mit Kalihydrat. Der Campher verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen.

Er löst sich in Holzgeist, Weingeist, Aether, Aceton, Eisessig, Valeriansäure, C^2S^4, Chloroform (in ⅓ desselben), in Benzol, in ätherischen und fetten Oelen. 6 Theile Campher lösen sich in 5 Theilen Weingeist von 0,806 spec. Gew. bei 12° C. Die farblose Lösung scheidet auf Wasserzusatz Campher aus, Campher lässt sich mit S und P zusammenschmelzen. Angezündet verbrennt er mit russender Flamme.

Er verschluckt HCl und SO^2 und bildet damit ölige Verbindungen.

Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure und kalter concentrirter Salpetersäure unzersetzt auf. Kochende Salpetersäure oxydirt ihn zu Camphersäure und Camphresinsäure. Weingeistige Kalilösung bei 180°—200° C. (in zugeschmolzener Glasröhre) auf Campher wirkend, liefert Borneocampher $C^{20}H^{18}O^2$ und Camphinsäure, deren Formel wahrscheinlich = $C^{20}H^{16}O^4$ ist (Berthelot).

Mit ZnCl oder mit PO^5 erhitzt, liefert er Cymen $C^{20}H^{14}$ und Wasser. 1 Aequivalent Campher mit 1 Aequivalent PCl^5 erhitzt, gibt $C^{20}H^{15}Cl$ (krystallinisch, bei 60° C. schmelzend); mit 2 Aequivalenten PCl^5, erhitzt dagegen das bei 72° C. schmelzende krystallisirende $C^{20}H^{16}Cl^2$ (Pfaundler).

Campherdämpfe, über erhitzten KO,HO + CaO streichend, bilden Campholsäure = $C^{20}H^{18}O^4$. Durch glühende Röhren geleitet, die mit Kalkstückchen gefüllt sind, zerfällt der Campherdampf in Camphron $C^{60}H^{44}O^2$ (ein bei 75° C. siedendes, stark riechendes Oel, leichter als Wasser) und durch weitere Zersetzung in C^2O^2, Kohlenwasserstoffgas und Naphtalin $C^{20}H^8$. Rothglühendes Eisen zerlegt den Campherdampf in HO,$C^{12}H^6$ und $C^{20}H^8$.

Prüfung des Camphers. Derselbe muss farblos sein, völlig flüchtig, neutral und völlig löslich in Weingeist.

Anwendung. Innerlich und äusserlich. Als Pulver, in Mixturen, mit Gummischleim oder Eidotter emulsionirt; in Weingeist gelöst als Spiritus camphoratus, in Olivenöl gelöst als Oleum camphoratum; Salben beigemischt etc.

Campholsäure = $C^{20}H^{18}O^{4}$. Weisse krystallinische Masse, schmilzt bei 80° C., siedet bei 250° C. Unlöslich in Wasser. Gibt mit PO^{5} erhitzt das Campholen $C^{18}H^{16}$. Campholsaurer Kalk = $CaO,C^{20}H^{17}O^{3} + HO$ liefert erhitzt das ölige Campholon $C^{20}H^{17}(C^{18}H^{17})O^{2}$.

Camphinsäure (Acide camphique), nach Berthelot wahrscheinlich = $C^{20}H^{16}O^{4}$. Harzig.

Camphersäure.

Syn.: Rechtscamphersäure, Camphylsäure, Acide camphorique.

Formel = $C^{20}H^{16}O^{8}$ = $2HO,C^{20}H^{14}O^{6}$.

Entdeckt von Kosegarten 1785.

Zu ihrer Gewinnung kocht man 1 Theil Campher in einer Retorte mit Vorlage mit 10 Th. concentrirter Salpetersäure, giesst das Destillat so oft in die Retorte zurück, bis der Campher sich gelöst hat und dampft die Lösung zur Krystallisation ein.

Krystallisirt in Formen des 2gliedrigen Systems, in weissen federig gruppirten Blättchen. Geruchlos, von säuerlich bitterem Geschmack, röthet Lacmus. Schmilzt nach Tollens und Fittig bei 175°—178° C., nach Kemper bei 165°—168° C., erstarrt bei 155°—150° C. und beginnt bei 172° C. weisse Dämpfe zu entwickeln. Sublimirt unter Wasserverlust als Camphersäureanhydrid $C^{20}H^{14}O^{6}$. Rotationsvermögen der $C^{20}H^{16}O^{8}$ = 38 bis 39° nach Rechts (Biot). Löslich in 80 Theilen kalten und 10 Theilen siedenden Wasser, in 1 Theil kalten und 1/2 Theil siedenden Weingeist, auch in Aether, ätherischen und fetten Oelen. Mit syrupdicker Phosphorsäure erhitzt, liefert sie nach Gille $C^{2}O^{2}$ und 2 Oele:

1) Campholen $C^{18}H^{16}$ (farblos, von Terpenthingeruch, 0,793 spec. Gew. bei 25° C. und bei 121° C. siedend);
2) Camphyl (blassgelb, aromatisch, von 0,889 spec. Gew. bei 21° C. und bei 250° C. siedend).

Mit PCl^{5} destillirt gibt die Camphersäure nur das Anhydrid $C^{20}H^{14}O^{6}$. In HO,SO^{3} gelöst, fällt sie nach HO-zusatz ebenfalls als Anhydrid heraus. Auf 45°—60° C. erhitzt, entwickelt diese Lösung reichlich $C^{2}O^{2}$-gas und enthält dann Camphylschwefelsäure, deren Barytsalz = $2BaO,C^{18}H^{14}O^{4},S^{2}O^{6}$.
Mit MnO^{2} und HO,SO^{3} erhitzt, liefert die Camphersäure viel Essigsäure.

Camphersäureanhydrid = $C^{20}H^{14}O^{6}$, bildet farblose Nadeln von 1,194 spec. Gew. bei 20°,5, schmilzt bei 217°—220° C., siedet bei 270° C., beginnt aber schon bei 130° C. zu sublimiren.

Die camphersauren Salze sind meistens schwer löslich in Wasser und von bitterem Geschmack.

Camphersaures Natron = $2NaO,C^{20}H^{14}O^{6}$. Zerfliessliche Nadeln, löslich in 200 Theilen kalten, in 8 Theilen siedenden Wasser und in 80 Theilen kalten Weingeist (R. Kemper).

Camphersaures Eisenoxyd ist ein hellbrauner Niederschlag.

Camphersaures Silberoxyd = $2AgO,C^{20}H^{14}O^{6}$, erscheint als weisser Niederschlag.

Aethylcamphersäure = $HO,C^{4}H^{5}O,C^{20}H^{14}O^{6}$ ist ein lacmusröthender, bitterschmeckender Syrup; ihr Silbersalz = $AgO,C^{4}H^{5}O,C^{20}H^{14}O^{6}$.

Camphersäureäther = $2C^{4}H^{5}O,C^{20}H^{14}O^{6}$, erscheint als neutrales gelbes Oel, von unangenehmem Geruch, bitteren Geschmack, 1,029 spec. Gew. bei 16° C. und bei 286° C. siedend.

Camphorin = Camphersaures Glyceryloxyd bildet eine zähe, neutrale Masse, löslich in Aether.

Camphaminsäure = $HO,C^{20}H^{14}(H^{2}N)O^{5}$. Farblose Prismen, die auf 150° C. erhitzt flüchtiges Camphimid $C^{20}H^{15}NO^{4}$ (6seitige Tafeln) geben.
Wird camphersaurer Kalk der trockenen Destillation unterworfen, so liefert er das ätherischölige Phoron $C^{18}H^{14}O^{2}$.



$$2CaO,C^{20}H^{14}O^{6} = 2(CaO,CO^{2}) + C^{18}H^{14}O^{2}.$$

Phoron $C^{18}H^{14}O^{2} = C^{18}H^{13}O,HO$ ist ein gelbliches Oel von 0,93 spec. Gew. und 208° C. Siedepunkt; es löst sich in HO,SO^{3} mit blutrother Farbe. Gibt mit PCl^{5} destillirt öliges Phorylchlorid $C^{18}H^{13}Cl$ und mit PO^{5} erhitzt Cumen $C^{18}H^{12}$ (Phorylen).
Das Phoron erhält man auch bei Erhitzung des Metacetons $C^{18}H^{15}O^{3}$ mit PO^{5}. So verknüpft sich der Zucker (durch das Metaceton) und die Benzoësäure (durch das Cumen) mit dem Campher.

Linksdrehender Campher = $C^{20}H^{16}O^{2}$. Findet sich im ätherischen Oele aus Matricaria Parthenium und entsteht bei Einwirkung von NO^{5} auf Linksborneol $C^{20}H^{18}O^{2}$ aus Krappspiritus.
Dem gemeinen Campher ähnlich, lenkt aber die Polarisationsebene des Lichts ebenso weit nach Links, wie der gemeine Campher nach Rechts. Schmilzt bei 170° C. Siedet bei 204° C. Gibt mit NO^{5} gekocht Linkscamphersäure $C^{20}H^{16}O^{8}$, ähnlich der Rechtscamphersäure, mit Ausnahme des Rotationsvermögens, das bei ihr ebenfalls so weit nach Links ist, als bei letzterer nach Rechts. Mit einander gemischt geben Rechts- und Linkscamphersäure die Paracamphersäure ohne Drehungsvermögen und schwieriger löslich als die beiden anderen Säuren (Chautard).

Inactiver Campher $C^{20}H^{16}O^{2}$. Ein auf polarisirtes Licht nicht wirkender Campher findet sich in manchen Labiatenölen, z. B. im Lavendelöl (Biot).
Gleiche Zusammensetzung mit Campher besitzen die ätherischen Oele des Wermuths, der Mentha Pulegium und das aus Pulegium micranthum.

Camphresinsäure = $C^{20}H^{14}O^{14} = 3HO,C^{20}H^{11}O^{11}$ entsteht durch längeres Kochen des Camphers mit NO^{5} von 1,34 spec. Gew.
Letztere erzeugt dieselbe Säure auch aus Campheröl $C^{20}H^{16}O^{2}$, aus Wermuthöl $C^{20}H^{16}O^{2}$, aus Borneocampher $C^{20}H^{18}O^{2}$, aus Cajeputöl $C^{20}H^{18}O^{2}$, aus Pfefferminzöl und Pfefferminzcampher $C^{20}H^{20}O^{2}$, aus Terpenthinöl $C^{20}H^{16}$, aus Citronenöl $C^{20}H^{16}$, Thymen $H^{20}O^{16}$, aus Gummi Resina Ammoniacum und Galbanum, aus Cautschuc, Bernstein, Ozokerit und auch (obgleich weniger rein) aus Elemi, Mastix, Olibanum und Guttapertscha (Schwanert).
Die Camphresinsäure bildet einen blassgelben, geruchlosen Syrup von der Consistenz des venetianischen Terpenthins, von saurem, scharfen und bitterlichen Geschmack, leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether.
Die Salze derselben sind amorph. Das Silbersalz = $3AgO,C^{20}H^{11}O^{11}$.

Die Camphresinsäure zerfällt bei der trockenen Destillation in ölige Pyrocamphresinsäure $C^{20}H^{14}O^{8}$, in Metacamphresinsäure $C^{20}H^{10}O^{10}$, (rhombische Tafeln), Camphersäureanhydrid $C^{20}H^{14}O^{6}$, Aceton, Essigsäure, $C^{2}O^{4}$,C und Wasser. Neben der Camphresinsäure und Camphersäure bilden sich bei Einwirkung der NO^{5} auf Campher noch die Säuren $C^{20}H^{16}O^{10}$ und $C^{20}H^{16}O^{12}$ (Schwanert).

Coniferenöle.

Terpenthinöl. Oleum Terebinthinae.

Essence de Terebenthine. Oil of Turpentine. Spiritus Terebinthinae.

Der Name Terpenthin bezog sich ursprünglich auf den Balsam von Pistacia Terebinthus, den Chiosterpenthin, ist aber jetzt auf die Balsame der Abietineen übertragen worden.

Im Handel finden sich folgende Terpenthinsorten:

1) Deutscher Terpenthin, Terebinthina germanica, oder gemeiner T., Terebinthina communis. Von Pinus sylvestris, P. nigra, P. rotundifolia und Picea vulgaris gewonnen. Gelblichweiss, halbflüssig, körnig, zähe und klebrig, von widrig balsamischen Geruch und etwas bitterem Geschmack. Enthält Abietinsäureanhydrid, Sylvinsäure, indifferentes Harz, Terpenthinöl und Wasser. Der Terpenthin von Picea vulgaris ist dunkelgelb bis braungelb, schmeckt süsslich balsamisch und enthält nach Caillot 45 Proc. Harzsäuren, 12 Proc. indiff. kryst. Harz (Abietin), 32 Proc. Terpenthinöl und 11 Proc. Wasser.

2) Französischer Terpenthin, Terebinthina gallica oder Terpenthin von Bordeaux; von Pinus maritima, der Strandkiefer. Weiss, dick, bald trübe, bald klar. Schmeckt widrig scharf und bitter. Enthält Pimarsäure und 12—25 Proc. ätherisches Oel. Wird durch MgO verdickt.

3) Strasburger T., T. alsatica; aus Abies pectinata. Klar, dünnflüssig, gelb bis braungelb, von angenehmem, citronenartigen Geruch, scharfem und bitteren Geschmack. Enthält nach Caillot 46 Proc. Harzsäuren, 11 Proc. Abietin, 34 Proc. ätherisches Oel und 9 Proc. Wasser.

4) Venetianischer Terpenthin, T. veneta seu laricina; aus Larix europaea. Farblos bis bräunlichgelb, ins Grün-

liche, fadenziehend. Anfangs trübe, später klar, von schwachem Citronengeruch und besonders bitterem Geschmack. Liefert nach Unverdorben gegen 25 Proc. ätherisches Oel.

5) Ungarischer Terpenthin, Balsamum hungaricum; aus Pinus Pumilio. Blassgelb, dünnflüssig, klar, von würzigem Geruch und stark erwärmendem Geschmack.

6) Carpathischer T., T. carpathica; aus Pinus Cembra. Klar, farblos, dünnflüssig, von Wachholdergeruch und scharfem, bitteren Geschmack.

7) Canadischer Balsam, Terebinthina canadensis; aus Abies balsamea und canadensis. Farblos, gelblich bis grünlich, glasklar, sehr zähe, von angenehmem Geruch und scharfem Geschmack. Liefert 16—19 Proc. ätherisches Oel.

8) Amerikanischer Terpenthin, T. americana; aus Pinus palustris und P. Taeda in Nordamerika. Gelblichweiss, trübe bis durchscheinend, von würzigem Geruch, erwärmend stechendem und bitteren Geschmack. Liefert gegen 17 Procent ätherisches Oel.

(Der Chiosterpenthin, Terebinthina cypria, von Pistacia Terebinthus, ist grüngelb, von Honigconsistenz, fenchel- und terpenthinartig riechend und von bitterem Geschmack.)

Kleine Mengen von Ameisensäure und Bernsteinsäure sind in manchem Terpenthin nachweisbar. Mit dem Alter der Terpenthine vermindert sich natürlich die Menge des ätherischen Oeles in denselben.

Durch Destillation der Terpenthine mit Wasser erhält man im Destillate, auf Wasser schwimmend, das Terpenthinöl, im Rückstande bleiben Harz und Harzsäuren als gekochter Terpenthin (T. cocta) zurück. Durch Schmelzen von Wasser und rückständigem Oel befreit, liefert derselbe das Geigenharz oder Colophonium (von gelber bis dunkelbrauner Farbe).

Der an der Luft eingetrocknete Terpenthin gibt das weisse Harz (Fichtenharz, Galipot, Resina Pini alba, flava seu communis) und mit Wasser geschmolzen, bis zur Verjagung der Feuchtigkeit erhitzt und durchgeseiht, das gewöhnliche Pech (Burgunderpech, Resina Pini burgundica). Bei langsamem

Schwelen harzreichen Kienholzes erhält man anfangs hellen Theer, welcher destillirt Kienöl und als Rückstand bräunliches Pech gibt; später dunklen Theer, welcher schwarzes Pech (Schiffspech) liefert.

Ueber die Bildung des Terpenthinöls gibt die Spaltung des von Kavalier in den Fichtennadeln entdeckten Pinipikrins Anhaltspunkte (siehe dieses).

Terpenthinölsorten:

1) Deutsches Terpenthinöl, aus deutschem Terpenthin;
2) Französisches, aus Bordeauxterpenthin der Pinus maritima;
3) Englisches oder amerikanisches (Camphen spirit), aus dem Carolinaterpenthin der Pinus Taeda und ausserdem der Pinus australis Michaux;
4) Venetianisches, aus dem Terpenthin der Larix europaea;
5) Tannenzapfenöl (Templinöl), in der Schweiz aus den Zapfen der Abies pectinata und Pinus Mughus gewonnen.
6) Kiefer-, Fichten-, Tannen-Nadelöl, als Nebenprodukt bei Bereitung der Extracte dieser Nadeln gewonnen.

Wöhler untersuchte (Ann. d. Ch. u. Pharm. 1843, Bd. 47, S. 237) das von Gottschalk in Zellerfeld am Harz aus frischen, von den Nadeln befreiten, harzfreien jungen Tannenzweigen der Pinus Abies durch Destillation mit Wasser gewonnene ätherische Oel. Dasselbe war dünnflüssig, farblos, im Geruch durchaus verschieden von gewöhnlichem Terpenthinöl; derselbe erinnerte sogleich an den der frischen Tannenzweige und Nadeln, zugleich entfernt an den des Ol. Lauri. Sein Siedepunkt 167° C. Es enthielt gegen 1 Proc. Sauerstoff. Kalium entwickelte daraus Wasserstoffgas; das darüber destillirte Oel roch nach Citronen und Apfelsinen, hatte 0,856 spec. Gew. bei 20° C. und ebenfalls 167° C. Siedepunkt. Ueber KO,HO destillirt verlor das Oel seinen angenehmen Geruch und nahm den des gewöhnlichen Terpenthinöls an.

Nach Cailliot hat das ätherische Oel von Abies pectinata bei 13° C. ein spec. Gew. von 0,850—0,856. Zeller bezeichnet den Geruch desselben als einen kümmelartigen.

Fichtennadelöl von C. Dufft in Rudolstadt zeigte 0,8573 spec. Gew. bei 14° C. und Kiefernadelöl von demselben dargestellt 0,8687 spec. Gew. bei 14° C. (H. Ludwig).

Oleum Foliorum Pini sylvestris rectificatum ist farblos, dünnflüssig, stark lichtbrechend, von angenehmem Geruch und von 0,868 spec. Gew. bei 12° C. (Hagen. Zeller). = 0,865 bei 13° C. (Caillot).

Oel aus Strasburger Terpenthin riecht angenehm citronenartig (Bouchardat und Guibourt); Oel aus Pinus Mughus orangenblüthenartig (Blanchet und Sell).

Oleum Seminis Pini Piceae Linn. hat 0,856 spec. Gew. bei 22°,5 C., rectificirt nur 0,839 (Zeller).

Templinöl (aus den Zapfen der Weisstanne) zeigt Citronen- und Melissengeruch, 0,862 spec. Gew. bei 12° C. und 0,866 bei 5° C. Rectificirt zeigt es nur 0,856 spec. Gew. bei 6° C. und 172° C. Siedepunkt (Flückiger).

Das französische Terpenthinöl des Handels ist nach Berthelot ein Gemenge von links- und rechtsdrehenden Kohlenwasserstoffen der Formel $C^{20}H^{16}$; die linksdrehenden sind zahlreich vorhanden, sieden bei 161° C. und bilden die Hauptmenge. Auf sie beziehen sich die bekannten Eigenschaften des Terpenthinöls. Das spec. Gew. derselben liegt bei 0,865 bei 15° C. Die rechtsdrehenden sieden erst bei 250° C. und sind nur in geringer Menge vorhanden. Auch kleine Mengen sauerstoffhaltigen Oeles sind darin nachweisbar. Diese complexe Beschaffenheit ist eine Folge der Einwirkung der Wärme und der Säuren (harziger Säuren. Essigsäure, Ameisensäure) auf das ursprüngliche Oel. Nur eine Destillation der vorher neutralisirten natürlichen Terpenthine im Vacuum bei 100° C. liefert unveränderte Oele.

Berthelot nennt das unveränderte Oel aus Pinus maritima Terebenthen = $C^{20}H^{16}$. Es ist farblos, siedet bei 161° C. und besitzt das Rotationsvermögen $[\alpha]j = -42°,3$ C. Bei directer Einwirkung des HCl-gases wird es in ein Gemenge von 2 isomeren Monochlorhydraten $C^{20}H^{16}$,HCl umgewandelt, von denen das eine fest, krystallisirbar, das andere flüssig ist und deren Mengenverhältniss mit der Temperatur wechselt. indem mit

steigender Wärme die Bildung der festen Verbindung abnimmt. Wirkt das HCl-gas auf eine alkoholische oder ätherische Lösung des Terebenthens, so entsteht die wenig beständige Verbindung des krystallisirbaren Dichlorhydrats $C^{20}H^{16},H^2Cl^2$ neben flüssigem Monochlorhydrat $C^{20}H^{16},HCl$. Wirkt endlich HCl-gas auf eine Lösung des Terebenthens in Essigsäure, so entsteht eine Verbindung des krystallisirten Dichlorhydrats mit krystall. Monochlorhydrat.

Englisches (amerikanisches) Terpenthinöl. Das Oel von Pinus australis besteht der Hauptsache nach aus einem rechtsdrehenden Kohlenwasserstoff $C^{20}H^{16}$, dem Australen, von 161° C. Siedepunkt und 0,865 spec. Gew. bei 15° C., dessen Rotationsvermögen $[\alpha]j = + 21°,5$. Alle übrigen Eigenschaften, auch sein Verhalten gegen HCl, fallen mit denen des Terebenthens zusammen (Berthelot).

Löslichkeitsverhältnisse. Das Terpenthinöl ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in wässrigem Weingeist (1 Vol. Terpenthinöl löst sich in 4 Vol. Weingeist von 0,83, aber erst in 12 Vol. Weingeist von 0,86 spec. Gew.), mischbar in allen Verhältnissen mit absolutem Alkohol. Mischbar mit Aether, Aceton, ätherischen Oelen, fetten Oelen, Benzol, Chloroform, C^2S^4. Es löst P, S, Benzoësäure und Harze. Ein Gemisch aus 1 Volumen Terpenthinöl und 4 Volumen Weingeist von 95 Proc. dient als Leuchtmaterial.

Umwandlungsprodukte des Terpenthinöls.

Durch die blosse Destillation für sich wird das Terpenthinöl nicht modificirt, aber bei Erhitzung in zugeschmolzenen Glasröhren auf 250° C. bis 300° C. geht das Terebenthen in die isomeren Modificationen Isoterebenthen und Metaterebenthen über. Diese Oele oxydiren sich an der Luft rascher als Terebenthen.

Isoterebenthen = $C^{20}H^{16}$. Aus englischem Terpenthinöl durch 2stündige Erhitzung auf 300° C. im Verschlossenen und fractionirte Destillation gewonnen. Spec. Gew. 0,843 bei 22° C., Rotationsvermögen — 10° (also Wechsel des Zeichens). Siedet bei 176°—178° C. Riecht nach alten Citronenschalen. Liefert kryst. Verbindungen $C^{20}H^{16},HCl$ und $C^{20}H^{16},2HCl$.

Metaterebenthen = $C^{60}H^{48}$. Bleibt zurück, nachdem bei der Destillation des Isoterebenthens der Retorteninhalt die Temperatur von 360° C. angenommen hat. Ein gelblicher klebriger Balsam, von starkem, unangenehmen Geruch, siedet jenseits 360° C. und ist unzersetzt flüchtig. Rotationsvermögen — 30°. Geht durch Oxydation rasch in ein dem Colophonium ähnliches Harz über. Gibt die Verbindung $C^{60}H^{48},2HCl$ (Berthelot).

Tereben, Sesquitereben und Ditereben.

Wenn man Terpenthinöl in gut gekühltem Gefässe langsam und tropfenweise mit 1/20 concentrirter Schwefelsäure mischt, die rothe zähe Flüssigkeit absetzen lässt und die über dem schwarzen Absatze schwimmende Flüssigkeit bei einer 210° C. nicht übersteigenden Temperatur destillirt, so erhält man im Destillate Tereben = $C^{20}H^{16}$ und im Rückstande Ditereben = $C^{40}H^{32}$. Zur Entfernung des noch beigemengten Terpenthinöls muss das Tereben so oft mit HO,SO^3 behandelt werden, bis das Destillat alles Rotationsvermögen verloren hat. Dann entsäuert man das Produkt durch NaO,CO^2 und entwässert es durch ÇaCl (Deville).

Das Tereben $C^{20}H^{16}$ ist ein farbloses Oel von Thymiangeruch, ohne Rotationsvermögen, 0,864 spec. Gew. bei 8° Ç. und einem Siedepunkt = 156° Ç. (Deville) bis 160° Ç. (Berthelot).

Bildet mit Wasser kein Hydrat und gibt mit HCl das leichtflüssige Çhlorhydrat $2C^{20}H^{16},HCl$, ohne Rotationsvermögen.

Das Ditereben (oder Colophen) = $C^{40}H^{32}$ erhält man auch durch trockene Destillation des Colophoniums. Es ist ein farbloses, im auffallenden Lichte dunkelindigblau schillerndes Oel ohne Rotationsvermögen und von mildgewürzigem Geruch. Spec. Gew. 0,940 bei 9° C. und 0,939 bei 25°,C. Siedet gegen 300° C. (Berthelot), zwischen 310° bis 315° C. (Deville). Verschluckt HCl-gas.

Mit BaO destillirt, gibt es das Colophilen $C^{40}H^{32}$, welches den Dichroismus des Colophens nicht mehr besitzt (Deville).

Berthelot stellte noch ein Sesquitereben = $C^{30}H^{24}$ dar, ein Oel ohne Rotionsvermögen und bei 250° C. siedend.

Claus erhielt bei Destillation des Camphers mit Jod ein dem Colophen ähnliches dickes Oel von Veilchengeruch, mildem Geschmack, gelb und violett schillernd und von hohem Siedepunkt.

Camphilen und Terebilen.

Wird krystall. salzs. Terpenthinöl $C^{20}H^{16},HCl$ mit Kalk wiederholt destillirt, so erhält man im Destillat das Camphilen.

Behandelt man flüssiges salzsaures Terpenthinöl $C^{20}H^{16},HCl$ auf gleiche Weise mit CaO, so erhält man im Destillat das Terebilen.

Das Camphilen (Deville), auch Camphène (Dumas), Terebène (Capitaine und Soubeiran) und Dadyl (Blanchet und Sell) genannt = $C^{20}H^{16}$, ist ein wasserhelles Oel ohne Rotationsvermögen, von mild gewürzhaftem Geruch (einem ganz andern, als der des Terpenthinöls, selbst solchen Oeles, das durch ein auf 200° C. erhitztes Rohr getrieben wurde), von 0,86 bis 0,87 spec. Gew. und zwischen 145°—156° C. siedend.

Das Terebilen oder Peucyl = $C^{20}H^{16}$ ist ein farbloses, dünnflüssiges Oel von gewürzhaftem Geruch wie Tereben, ohne Rotationsvermögen, von 0,843 bis 0,860 spec. Gew., bei 134° C. siedend. Gibt mit HCl eine flüssige Verbindung.

Terecamphen, Austracamphen und inactives Camphen.

Erhitzt man kryst. salzs. Terebenthen $C^{20}H^{16},HCl$ mit 10 Theilen trockner Seife 40 Stunden lang auf 200°—220° C., destillirt das Produkt, bis sich weisse Dämpfe zeigen, rectificirt es und sammelt das bei 160° bis 180° C. Uebergehende, so erhält man das Terecamphen.

Behandelt man in gleicher Weise das krystall. salzs. Australen $C^{20}H^{16},HCl$, so gewinnt man das Austracamphen.

Das inactive Camphen entsteht bei Einwirkung des benzoësauren Natrons oder stearinsauren Baryts auf krystall. salzs. Terebenthen in der Hitze.

Das Terecamphen $C^{20}H^{16}$ ist eine kryst. campherartige Masse, die bei 45°—46° C. schmilzt und bei 160° C. siedet. Rotationsvermögen $[\alpha]j = -63°$ C. Verwandelt sich mit HCl vollständig in die homogene Verbindung $C^{20}H^{16},HCl$, deren $[\alpha]j = +32°$ C. Mit Platinmohr der atmosphärischen Luft ausgesetzt, oxydirt sich das Terecamphen zu gemeinem Campher $C^{20}H^{16}O^2$ (Berthelot).

Das Austracamphen $C^{20}H^{16}$ ist krystallisirbar und dem Terecamphen in den meisten Eigenschaften gleich, nur das Rotationsvermögen ist entgegengesetzt, nämlich $[\alpha]j = +22°$ C.

Das inactive Camphen $C^{20}H^{16}$ ist krystallisirbar, ohne Rotationsvermögen, gibt nur das Chlorhydrat $C^{20}H^{16},HCl$, aber kein Dichlorhydrat, so wenig wie das Austracamphen und Terecamphen (Berthelot).

Terpenthinölhydrate.

Man kennt feste und flüssige Verbindungen des $C^{20}H^{16}$ mit Wasser.

Festes Terpenthinölhydrat, Terpenthincampher, Terpin.

Formel $= C^{20}H^{16},4HO + 2HO = C^{20}H^{20}O^4 + 2HO$.

Entdeckt von Wiggers.

Bildet sich in Mischungen von Terpenthinöl und Wasser nach längerem Stehen; ferner bei Einwirkung von Salpetersäure auf weingeisthaltiges Terpenthinöl, auf Terpinol, Isoterebenthen, Copaivaöl, Bergamott- und Citronenöl. Ersetzt man die NO^5 durch SO^3, HCl oder Essigsäure, so bildet sich ebenfalls Terpin, nur langsamer und in geringerer Menge.

Darstellung. Man lässt ein Gemisch aus 4 Vol. Terpenthinöl, 3 Vol. Weingeist von 80—85 Vol. Proc. und 1 Vol. Salpetersäure von 1,25 bis 1,30 spec. Gew. mehre Monate lang in flachen Gefässen bei gewöhnlicher Temperatur stehen; das Terpin scheidet sich in Krystallen aus, deren Menge von 6—45 Proc. des Terpenthinöls beträgt (Berthelot und Deville). Wiggers und List lassen 9 Theile Terpenthinöl, 2 Theile Salpetersäure und 1 Theil Weingeist auf einander einwirken.

Eigenschaften des Terpins. Farblos durchsichtige, glänzende rhombische Säulen des 2- und 1gliedrigen Systems, die bei 75°—100° C. unter Abgabe von 2 Aeq. HO zu dünnem Oel schmelzen. Löslich in 200 Theilen kalten und in 22 Theilen siedenden Wasser, in 7 Theilen Weingeist von 85 Vol. Proc. bei 10° C., in 8—10 Theilen Aether, in Essigsäure und in verdünnten Alkalilaugen.

Das wasserfreie Terpin $C^{20}H^{20}O^4$ schmilzt bei 103° C., verdampft bei 150°—155° C. und sublimirt in seideglänzenden, wollig gruppirten Nadeln, ohne Geruch und Geschmack. Reagirt neutral. Bei Einwirkung von HCl-gas oder PCl^3 entsteht daraus krystall. zweifach salzs. Terpilen $C^{20}H^{16},H^2Cl^2$, schmelzbar bei 48° C.

Mit Eisessig bei 140° C. behandelt, liefert das wasserfreie Terpin essigsauren Terpinäther $C^{20}H^{19}O^{3},C^{4}H^{3}O^{3}$, vom Geruch des Orangenöls und unter Zersetzung bei 140°—150° C. siedend. (Oppenheim).

Terpinol = ($C^{20}H^{17}O,C^{20}H^{17}O$) = Diterebenhydrat. Entsteht bei Erhitzung des Terpins mit verdünnten Säuren, mit CaCl, ZnCl, mit weingeistigem Kali etc.

Man fügt zur heissen wässrigen Lösung von 12 Grammen Terpin einen Tropfen HO,SO^{3} und destillirt; Terpinol geht mit den Wasserdämpfen über.

Farbloses, stark lichtbrechendes Oel, vom Geruch nach Hyacinthen oder Orangen. Spec. Gew. 0,852. Siedet bei 168° C.

Berthelot erklärte das Terpin für einen 2atomigen Alkohol, das Terpinol als dessen Aether und die Verbindung $C^{20}H^{16},2HCl$ als den Dichlorwasserstoffäther desselben.

Flüssiges Terpenthinölhydrat = $C^{20}H^{18}O^{2}$ entsteht als Nebenprodukt bei Bereitung des Terpins.

Chlorhydrate, Bromhydrate und Jodhydrate des Terpenthinöls.

Festes einfach salzsaures Terpenthinöl.

Syn.: Sogenannter künstlicher Campher (von Kindt 1803 entdeckt), salzsaures Camphen, salzs. Dadyl, Chlorhydrat des Terpenthinöls.

Formel = $C^{20}H^{16},HCl$ = $C^{20}H^{17}Cl$. Aeq. = 172,5.

Man leitet in gutgekühltes Terpenthinöl wasserfreies Salzsäuregas bis zur Sättigung, stellt 24 Stunden an einen kalten Ort, giesst alsdann die Flüssigkeit von den Krystallen ab und reinigt diese durch Umkrystallisiren aus Weingeist.

Der so gewonnene künstliche Campher ist nach Berthelot ein Gemisch verschiedener isomerer Verbindungen, die sich nur durch ihr verschiedenes Rotationsvermögen von einander unterscheiden. Man erhält links und rechts rotirenden künstlichen Campher, je nach dem angewendeten Terpenthinöl und die Rotation ist verschieden stark.

Die Ausbeute ist höchst verschieden, von 26 bis 110 Proc. des Terpenthinöls; am meisten erhält man bei Temperaturen innerhalb — 30° C. und + 35° C. Unterhalb — 30° C. und jenseits + 60° C. erhält man keinen mehr (Berthelot).

Eigenschaften. Durch Sublimation erhalten, bildet er büschelig vereinigte Nadeln, oder federig gruppirte glänzende Blättchen, wie Wachs knetbar. Schmilzt bei 115° C., siedet bei 165° C., jedoch nicht unzersetzt.

Riecht wie gemeiner Campher, doch schwächer und an Terpenthin erinnernd; schmeckt gewürzhaft, nicht so durchdringend und bitter wie Campher. Röthet Lacmuspapier nicht. Ertheilt dem Wasser seinen Geschmack. Löst sich in 3 Th. Weingeist von 0,806 spec. Gew. bei 14° C., auch in Terpenthinöl und Mandelöl. Verbrennt, auf Wasser schwimmend angezündet, mit grüngesäumter Flamme unter Salzsäureentwickelung. Liefert bei Destillation mit Kalkhydrat Camphilen und bei'm Erhitzen mit trockner Seife oder benzoesaurem Natron kryst. Camphen $C^{20}H^{16}$.

Flüssiges einfach salzsaures Terpenthinöl.

Syn.: Salzsaures Tereben, salzsaures Peucylen oder Peucyl, flüssiger künstlicher Campher.

Formel = $C^{20}H^{16}$,HCl.

Bildet sich bei Einwirkung von Salzsäuregas auf Terpenthinöl neben festem künstlichen Campher und bleibt nach Krystallisation desselben in der Mutterlauge zurück.

Farbloses Oel von 1,017 spec. Gew., löslich in Weingeist und Aether. Verbrennt bei'm Entzünden mit grüngesäumter Flamme unter Entwickelung eines benzoësäureartigen Geruchs. Mit Kalkhydrat destillirt liefert es Terebilen.

Zweifach salzsaures Terpenthinöl.

Formel = $C^{20}H^{16}$,2HCl. Aequivalent = 209.

Man löst Terpenthinöl in Alkohol, sättigt die Lösung mit salzsaurem Gas und fällt sie mit Wasser. Lässt man die abgeschiedene Flüssigkeit in einer offenen Schale an der Luft stehen, so scheiden sich Krystalle von $C^{20}H^{16}$,2HCl ab.

Eigenschaften. Rhombische Tafeln, bei 50° C. schmelzend, leicht löslich in Weingeist. Geben mit Kalium behandelt ein nach Citronen riechendes Oel. Entwickeln bei'm Erhitzen Salzsäuregas. Concentrirte rauchende Salpetersäure zerlegt die Verbindung, während der künstliche Campher $C^{20}H^{16}$,HCl davon nicht angegriffen wird.

Bromwasserstoffsaures Terpenthinöl = $C^{20}H^{16}$,HBr.

Gleicht im Ansehen, Krystallform und Geruch dem salzsauren Terpenthinöl (dem sog. künstl. Campher).

Jodwasserstoffsaures Terpenthinöl = $C^{20}H^{16}$,HJ.

Farbloses Oel von 1,51 spec. Gew., noch unter 0° C. flüssig.

Bei Einwirkung von Chlorgas auf Terpenthinöl bilden sich Substitutionsprodukte von campherartigem Geruch.

Jod löst sich in kaltem Terpenthinöl mit dunkelgrüner Farbe; bald tritt heftiges Verpuffen ein, wobei sich gelbe und violette Dämpfe entwickeln, während ein saures Harz hinterbleibt.

Verhalten des Terpenthinöls gegen oxydirende Mittel.

Nach Saussure verschluckt das Terpenthinöl in 43 Monaten nach und nach sein 128faches Volumen Sauerstoffgas, wobei es Kohlensäure entwickelt, dunkelbraun und sauer wird.

Weppen fand, dass dabei Ameisensäure, Essigsäure, festes Terpenthinölhydrat und Harze entstehen.

Lässt man nach Schönbein in einer zu $^3/_4$ mit atmosphärischer Luft gefüllten Flasche Terpenthinöl im zerstreuten Lichte unter öfterem Schütteln und Ersatz der verschluckten Luft stehen, so wird es ozonisirt, erscheint dünnflüssig, reagirt sauer und wirkt oxydirend. So wandelt es z. B. SO^2 in SO^3 um, macht Arsenflecken auf einer Porzellanschale, die man mit

dem Oele begiesst unter Bildung von AsO^5 nach 10—15 Minuten verschwinden, während Antimonflecken selbst nach längerer Zeit davon nicht angegriffen werden; es entfärbt Indiglösung, scheidet aus KJ Jod aus, entfärbt PbS etc. Hierdurch lässt sich die Anwesenheit von Terpenthinöl in anderen Oelen erkennen, die im reinen Zustande die Luft nicht ozonisiren (Schönbein). Bei'm Destilliren solchen Terpenthinöls entweicht Kohlenoxydgas, kein Sauerstoffgas (Houzeau). Der Sauerstoff ist nach Berthelot im ozonisirten Terpenthinöl in 3 verschiedenen Verbindungs- und Absorptionszuständen vorhanden:

1) einfach absorbirt, so dass er durch Einleiten von CO^2-gas ausgetrieben werden kann;
2) in einer wenig beständigen Verbindung (etwa wie 2 Aeq. O im $NO^4 = NO^2 + O^2$), aus welcher er auf leicht oxydable Körper, wie pyrogallussaures Kali, Zucker (den er in Oxalsäure verwandelt) etc., übertragen werden kann;
3) mit dem veränderten Oele zu Harz verbunden, welches keine oxydirenden Wirkungen ausüben kann.

Wird Terpenthinöl mit NO^5 gesättigt und destillirt, so erhält man ein rothes Oel von Bittermandelölgeruch (Deville).

Mit CO^2 und Wasserdampf durch eine schwach rothglühende Röhre geleitet, gibt das Terpenthinöl Cymen $C^{20}H^{14}$, nach der Gleichung $C^{20}H^{16} + C^2O^4 = C^{20}H^{14} + H^2O^2 + C^2O^2$ (Deville).

Mit CrO^3 behandelt liefert das Terpenthinöl ein nach römischem Kümmel riechendes Oel und Ameisensäure (Weppen).

Mit Bleioxyd bei Luftzutritt erwärmt, gibt es Ameisensäure und Terebentinsäure $C^{18}H^{14}O^{10}$, die bald harzig, bald in weissen, zarten Krystallen erhalten werden kann (Kolbe und Weppen).

Bei anhaltendem Kochen des Terpenthinöls mit Salpetersäure entstehen saure Harze mit den Formeln $C^{40}H^{24}O^{10}$, $C^{40}H^{24}O^{16}$ und $C^{40}H^{24}O^{20}$, ferner Terephtalsäure $C^{16}H^6O^8$, Terebenzinsäure $C^{14}H^8O^4$, Terebilsäure $= C^{14}H^{10}O^8$, Terechrysinsäure, Oxalsäure, Blausäure und Kohlensäure (Caillot), ausserdem auch Camphresinsäure $C^{20}H^{14}O^{14}$ (Schwanert), Buttersäure, Propionsäure und Essigsäure (Schneider), ein nach Ameisensäure riechendes Harz, Kohlenoxydgas und Stickgas (Deville). Conc. NO^5 bewirkt Entzündung des Terpenthinöls.

Terephtalsäure.

Syn.: Acide cumino-cyminique (Persoz).

Formel $= C^{16}H^6O^8 = 2HO,C^{16}H^4O^6$.

Isomer mit der Phtalsäure oder Alizarinsäure (die durch Einwirkung der Salpetersäure auf Naphtalin entsteht).

Sie bildet sich nach Schwanert neben Camphresinsäure bei längerer Einwirkung heisser concentrirter NO^5 auf Römischkümmelöl, Cymen, Terpenthinöl, Citronenöl, Thymen und Cajeputöl; aus Cuminol entsteht durch NO^5 nur Terephtalsäure; aus Thymianöl und Thymen neben Terephtalsäure auch die ihr ähnliche Insolinsäure $C^{18}H^8O^8$ von Hofmann. H. Müller und Warren de la Rue hatten letztere Säure für identisch mit der Terephtalsäure erklärt.

Die Terephtalsäure ist ein weisses, mikrokrystallinisches Pulver, ohne Geruch und Geschmack, schwerer als Wasser. Unzersetzt sublimirbar, ohne zu schmelzen. Kaum löslich in kaltem, etwas löslich in siedendem Wasser, fast nicht löslich in Weingeist, unlöslich in Aether, Chloroform und Eisessig.

Reichlich löslich in HO,SO^3, daraus durch Wasser fällbar. Röthet Lacmus und sättigt die Alkalien vollständig. Ihr Barytsalz = $2BaO,C^{16}H^4O^6$ ist schwer löslich; ihr PbO- und AgO-salz sind käsige Niederschläge.

Terebenzinsäure = $C^{14}H^7O^4$ (?). Weisse Nadeln, die bei 169° C. schmelzen und mit den Wasserdämpfen überdestilliren. Löslich in heissem Wasser, Weingeist und Aether. Sublimirt schon unter 100° C. Ihre Salze ähneln denen der Benzoësäure. Ihr Aether riecht anisartig.

Terebilsäure = $C^{14}H^{10}O^8$ = $HO,C^{14}H^9O^7$. Prismen von saurem Geschmack, bei 200° C. schmelzend. Mit überschüssigen Basen zusammengebracht, gibt sie diaterebilsaure Salze $2RO,C^{14}H^{10}O^8$, aus denen stärkere Säuren wieder Terebilsäure $C^{14}H^{10}O^8$ fällen. Durch Destillation zerfällt sie in Kohlensäure und Pyroterebilsäure $C^{12}H^{10}O^4$, eine ölige Flüssigkeit von 210° C. Siedepunkt und Buttersäuregeruch; durch schmelzendes KO,HO wird die Pyroterebilsäure in Buttersäure und Essigsäure zerlegt.

Terechrysinsäure. Orangegelbe amorphe Masse, von sehr saurem, herben und bitteren Geschmack (Caillot).

Terebentilsäure = $C^{16}H^{10}O^4$. Entsteht, wenn die Dämpfe des Terpins über Natronhydratkalk, der auf 400° C. erhitzt ist, geleitet werden. Weisse Nadeln, bei 90° C. schmelzend, bei 250° C. destillirend. Von schwachem Bocksgeruch, kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Das Silbersalz $AgO,C^{16}H^9O^3$ bildet in Wasser schwerlösliche Krystalle (Personne).

Die Säuren der Terpenthine, der Coniferenharze und des Colophoniums:

Sylvinsäure, Pimarsäure, Abietinsäure und Sylvinolsäure. Die beiden ersten Säuren sind mit einander isomer, nämlich = $C^{40}H^{30}O^4$. Ihre Bildung aus Terpenthinöl lässt sich durch die Gleichung ausdrücken:



$$2C^{20}H^{16} + 6O = C^{40}H^{30}O^4 + 2HO.$$

Die Abietinsäure = $C^{90}H^{64}O^{10}$ erscheint als eine gepaarte Säure aus

$$C^{40}H^{30}O^4 + C^{50}H^{36}O^8 - 2HO.$$

Letztere Säure, die Sylvinolsäure = $5(C^{10}H^8) - 4H + 8O$.

Sylvinsäure.

Formel = $C^{40}H^{30}O^4$ = $HO,C^{40}H^{29}O^3$. Aequivalent = 302.

Entdeckt von Unverdorben, zuletzt von Siewert untersucht.

Zu ihrer Gewinnung wird Colophoniumpulver mit 63procentigem Weingeist in einer Reibschale bei gewöhnlicher Temperatur gemischt, das ungelöst bleibende Harz in heissem Weingeist von 91 Proc. gelöst und durch Erkälten und Verdunstung zur Krystallisation gebracht.

Eigenschaften. Völlig farblose, glänzende, spröde, dünne, lanzettliche Blättchen, die zu Büscheln vereinigt sind; Grundform eine 4seitige gerade rhombische Säule. Ohne Geruch und Geschmack. Fein zerrieben ein weisses Pulver. Spec. Gew. = 1,1051 bei 18° C. In einem Haarröhrchen schmilzt die Sylvinsäure constant bei 162° C. (als lockeres Pulver), bei 166° C. (als zusammengedrücktes Pulver). In der Retorte erhitzt beginnt das Zusammensintern

der untersten Theilchen schon bei 118° C.; bei 150° C. sintern die übrigen Theilchen zusammen, aber erst bei 168° C. ist die Säure zu einer leicht beweglichen, klar durchsichtigen Flüssigkeit geschmolzen. Bei'm Abkühlen wird die Säure bei 120° C. dickflüssig, bei 110° C. steifzähe; abermals erhitzt, beginnt die Verflüssigung bei 135° und die Säure erscheint bei 155° C. als völlig bewegliche Flüssigkeit. Bei 170° C. beginnt die Sublimation der Sylvinsäure, wenngleich in geringem Grade. Bei 238°—240° C. tritt das Sieden ein, wobei die hellgelbe Farbe in eine dunkelrothe übergeht. Die Säure ist nun in Colophonium umgewandelt. Dieses erweicht schon bei 72°, beginnt bei 190° C. zu sublimiren und siedet bei 291° C. und darüber, wobei es sich zersetzt. Die Sylvinsäure ist linksdrehend. Sie löst sich in 10 Theilen kalten und 0,8 Th. siedenden Alkohol.

Sylvinsaures Kali = $KO,C^{40}H^{29}O^{3}$ bildet weisse Nädelchen und entsteht bei'm Kochen einer alkoholischen Sylvinsäurelösung mit kohlensaurem Kali. Auch ein 4fachsaures Kalisalz ist in Krystallen zu erhalten.

Sylvinsaures Silberoxyd = $AgO,C^{40}H^{29}O^{3}$ ist weiss und nicht krystallinisch.

Pimarsäure.

Formel = $C^{40}H^{30}O^{4}$ = $HO,C^{40}H^{29}O^{3}$.

Entdeckt von Laurent.

Scheidet sich in weissen Klümpchen aus dem Terpenthin von Pinus maritima ab und kann vom anhängenden Terpenthin durch Waschen mit Aether-Alkohol (1 Aether auf 6 Alkohol) gereinigt, dann in heissem Alkohol gelöst und durch Erkälten und ruhiges Stehen krystallisirt erhalten werden. Auch das Colophonium von Bordeaux gibt Pimarsäure als Rückstand, wenn man es pulvert und mit kaltem Alkohol auszieht.

Eigenschaften. Weisse Krusten, aus mikroskopisch kleinen, quadratischen Prismen bestehend. Spec. Gew. = 1,1047 bei 18° C.. In alkoholischer Lösung linksdrehend, aber schwächer als Sylvinsäure. Löslich in 13 Theilen kalten und 2 Theilen siedenden Alkohol. Leicht löslich in Aether. Nach Laurent schmilzt sie gegen 125° C.; bei'm Abkühlen auf 120° C. wird sie klebrig, bei 90° C. sehr dick, erscheint bei 80° C. noch weich und wird erst bei 68° C. fest. Nach Siewert beginnt sie bei 120° C. zusammenzusintern, bei 135° C. sinken die oberen Schichten nach, aber erst bei 158° C. ist die ganze Menge der Säure zu einer völlig klaren Flüssigkeit geschmolzen. Im Haarröhrchen beginnt die lockere Säure bei 155°, das festgedrückte Pulver bei 158° C. zu schmelzen; erstarrt und abermals erhitzt, schmilzt sie bei 155° C. Bei 170° C. beginnt sie zu sublimiren; das Sublimat besteht aus unveränderter Pimarsäure.

Die rasch geschmolzene Säure erstarrt bei'm Erkalten zu einem schönen, wie der reinste Bergkrystall durchsichtigen Harzglase, das zerrieben, sich schon in seinem gleichen Gewichte Alkohol bei 18° C. löst; nach einigen Sekunden krystallisirt aber unveränderte Pimarsäure heraus und erst nach Zusatz von 10 Gewichtstheilen Alkohol bleibt alles gelöst.

Pimarsaures Kali, Natron und Ammoniak lösen sich in Wasser und Weingeist. Die weingeistige Lösung gibt in einer weingeistigen Lösung von CaCl, BaCl und MgCl keine Fällung; auf Zusatz von $H^{3}N$ scheiden sich aus der CaCl- und MgCl-Mischung weisse Niederschläge ab.

Pimarsaures Bleioxyd = $PbO,C^{40}H^{29}O^{3}$. Das saure Bleisalz ist weiss, schmilzt wie Harz und erstarrt erkaltet zu gelber durchsichtiger Masse.

Bei der trockenen Destillation geht neben unveränderter Pimarsäure das flüssige Pimaron $C^{40}H^{28}O^{2}$ über, das einem fetten Oele gleicht und in Alkohol und Aether löslich ist.

Bei'm Aufbewahren verwandelt sich die krystallisirte Pimarsäure in amorphe Pimarsäure $C^{40}H^{30}O^{4}$, die einen klebrigen gelben Terpenthin darstellt.

Das gewöhnliche Colophonium liefert bei der trocknen Destillation gasförmige und flüssige Kohlenwasserstoffe (Toluol, Cumen, Retinol, Tereben, Colophen, Colophon), sowie das feste Naphtalin. Die so erhaltenen flüchtigeren Flüssigkeiten heissen Harzessenzen, die weniger flüchtigen Harzöle.

Abietinsäure.

Formel = $C^{90}H^{64}O^{10}$ = $2HO,C^{90}H^{62}O^{8}$. (Maly gibt ihr die unwahrscheinliche Formel $C^{88}H^{64}O^{10}$.)

Sie findet sich nach Maly im Harz der Rothtanne (Pinus Abies) und der Lärche ((Larix europaea), so wie im amerikanischen Colophonium (hier zu 80 Proc.). Ihre Abscheidung geschieht wie die der Sylvinsäure.

Eigenschaften. Glashelle, mikroskopische, ovale, zugespitzte Blättchen (Weberschiffchen). Schmilzt bei 165° C. Löslich in Alkohol, Holzgeist, Aether, Benzol, $C^{2}S^{4}$, Chloroform, Kali- und Natronlauge. Mit $H^{3}N$ gibt sie eine Gallerte. Weder das KO- noch das Natronsalz ist krystallisirbar.

Abietinsaures Silberoxyd = $2AgO,C^{90}H^{62}O^{8}$ ist ein weisser pulvriger Niederschlag, löslich in Ammoniak und in Aether. Bei'm innerlichen Gebrauche der Abietinsäure geht dieselbe in den Harn über, der sich dann auf NO^{5}-zusatz trübt, gleich als wenn Eiweiss vorhanden wäre, allein auf Zusatz von Weingeist verschwindet diese Trübung.

In weingeistiger Lösung mit verdünnter SO^{3} oder HCl behandelt, zerlegt sich die Abietinsäure in Sylvinsäure $C^{40}H^{30}O^{4}$ und in Sylvinolsäure = $C^{50}H^{36}O^{8}$ = $2HO,C^{50}H^{34}O^{6}$; letztere ist amorph, lacmusröthend, bei 130° C. schmelzbar, unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und Aether (Zucker entsteht bei dieser Spaltung nicht).

Sylvinolsaurer Kalk = $2CaO,C^{50}H^{34}O^{6}$ bildet amorphe weisse Flocken.

Das amorphe Anhydrid der Abietinsäure = $C^{90}H^{62}O^{8}$ findet sich in den farblosen Harzausschwitzungen der Fichten- und Lärchenbäume. Das Colophonium besteht ebenfalls daraus und geht bei mehrtägiger Einwirkung von wässrigem Weingeist in das krystallisirbare Abietinsäurehydrat über.

Das Anhydrid schmilzt schon bei 100° C. Mit Wasser in Berührung, verwandelt es sich ebenfalls in das Säurehydrat. Die sogenannte Pininsäure von Unverdorben ist nach Maly nichts anderes als Abietinsäureanhydrid.

Reinigung des käuflichen Terpenthinöls für technische Zwecke.

Sie geschieht durch Destillation für sich, oder mit Wasser, oder mit Natronlauge; auch durch Schütteln von 8 Theilen Oel mit 1 Theil starken Weingeist, welcher dem Oele das Harz entzieht.

Camphin nennt man im Handel ein durch Destillation mit gleichviel Wasser unter Zusatz von $^{1}/_{200}$ CaO,HO gereinigtes Terpenthinöl; das Wasser entfernt man durch Schütteln mit Löschpapier, etwa 2—3 Bogen Papier auf 10 Pfund Oel.

Wachholderbeeröl. Oleum Baccarum Juniperi.

Huile de Fruits du Genèvrier. Oil of Juniper.

Wird durch Destillation mit Wasser aus den reifen Früchten von Juniperus communis gewonnen; zuweilen auch aus den unreifen.

Unreife Wachholderbeeren geben ein leichter und ein schwerer überdestillirendes Oel, reife nur ein schwerübergehendes, weshalb man unter Kochsalzzusatz destillirt, wobei man 0,32—1,56 Proc. Oel gewinnt.

Eigenschaften. Wasserhell bis schwach strohgelb, bräunlichgelb oder grünlich, dünnflüssig, von starkem Wachholdergeruch; das aus unreifen Beeren gewonnene Oel riecht zugleich nach Tannennadeln. Geschmack harzig gewürzhaft.

Neutral. Spec. Gew. eines guten Oeles 0,85 bis 0,87.

Oel aus unreifen grünen Beeren = 0,860 bei 22°,5 C. (Zeller).

Der flüchtigere Theil aus dem Oel unreifer Beeren = 0,839 bei 25° C. (Liebig).

Oel aus frischen reifen Beeren = 0,865 bei 22°,5 C.

Oel aus trocknen reifen Beeren 0,872 bei 22°,5 C. (Zeller).

Das Oel löst sich im gewöhnlichen Weingeist nur in geringer Menge. Mit absolutem Alkohol mischt es sich zu gleichen Theilen, mit Aether in jedem Verhältniss.

Rotationsvermögen = 3°,5 C. links (Soubeiran und Capitaine).

Siedepunkt des flüchtigsten Oeles unreifer Beeren 155° C., des schwerer flüchtigen und des Oeles reifer Beeren = 205° C.

Das Oel ist ein Gemenge zweier, noch nicht genau getrennter Oele. Sowohl das flüchtigere Oel der unreifen, als das der reifen Beeren ist $C^{20}H^{16}$ (Dumas und Blanchet).

Verharzt sich schnell an der Luft, bildet Wachholdercampher in farblosen Tafeln und in Berührung mit Wasser etwas Ameisensäure.

Explodirt heftig mit Jod, wenigstens das frische Oel unreifer Beeren; Oel reifer Beeren explodirt nicht mit Jod.

Mit Salzsäuregas behandelt, färbt es sich dunkler, unter Bildung von salzsaurem Juniperilen = $C^{30}H^{24},2HCl$, das in reinem Zustande ein farbloses Oel von 1,029 spec. Gew., mit 2°,87 C. Rotationsvermögen nach links darstellt. Wachholderöl verschluckt

aus der Luft im Lichte Sauerstoffgas, wird sauer und erhält dadurch oxydirende Eigenschaften.

Anwendung. Innerlich und äusserlich. Nach dem Einnehmen des Wachholderöls (und auch des Terpenthinöls) nimmt der Harn einen Veilchengeruch an.

Sadebaumöl. Oleum Sabinae.

Aus den frischen zerschnittenen Blättern, jungen Zweigen und Aesten von Juniperus Sabina durch Destillation mit Wasser zu bereiten.

Eigenschaften. Blassgelb bis dunkelröthlichgelb, rectificirt wasserhell, von widrigem Geruch und bitterlich scharfem Geschmack. Neutral. Formel $C^{20}H^{16}$.

Oel aus frischen Blättern, spec. Gew. = 0,912—0,921 bei 17° C.

Oel aus trocknen Blättern, spec. Gew. = 0,947 bei 9° C. (Zeller).

Siedet bei 155° bis 161° C. (Dumas). Löst sich in 2 Theilen Weingeist von 0,85 spec. Gew., in jeder Menge absoluten Alkohol. Verpufft mit Jod.

Cedernholzöl von Juniperus virginiana, ist dickflüssig, sauerstoffhaltig, von 0,9622 spec. Gewicht bei 15°,5 C. Destillirt grösstentheils bei 271° C. (Gladstone).

Aetherische Oele der Aurantiaceen.

Citronenöl.

Oleum Citri.

Syn.: Ol. de Cedro. Essence de Citron. Oil of Lemons.

Wird im südlichen Europa, besonders in Sicilien, aus frischen Citronen (den Früchten von Citrus medica) bereitet, deren ätherisches Oel führenden Oberhautzellen man in einem innen mit Stacheln besetzten Trichter zerreisst, wodurch das Ausfliessen des Oeles bewirkt wird. Dieses Oel ist feiner, als das aus den Schalen durch Destillation mit Wasser gewonnene.

Das Citronenöl ist blassgelb, grünlich- bis dunkelgelb; das rectificirte farblos. Von lieblichem Citronengeruch und scharf gewürzhaftem Geschmack. Neutral. Spec. Gew. des guten käuflichen Oeles

nach Zeller 0,85 bis 0,86. des rectificirten 0,847 bei 22° C. Siedet zwischen 160° und 175° C. (Soubeiran und Capitaine). Nach Berthelot besteht das kalt gepresste Oel aus zwei Kohlenwasserstoffen, beide von 0,85 spec. Gew. bei 15° C.; der eine im Vacuum schon bei 55° C. überdestillirend, von + 56°,4 Rotationsvermögen, von der Formel $C^{20}H^{16}$, der andere bei 80° C. im Vacuum übergehend, mit + 72°,5 Drehungsvermögen ein schon mit etwas sauerstoffhaltigem Oel vermengter Kohlenwasserstoff $C^{20}H^{16}$, der mit Salzsäure kryst. Dichlorhydrat $C^{20}H^{16},H^2Cl^2$ liefert (inactiv, gleich dem aus der ersten Fraction). Aus dem Destillationsrückstande kryst. ein flüchtiges Stearopten, das erst über 100° C. schmilzt und 58 Proc. C., 7,5 Proc. H und 34,5 Proc. O enthält. Das von Ohme gefundene Citropten schmilzt schon bei 45° C., das Citronenstearopten von Mulder bei 46° C., letzteres hat die Formel $C^{20}H^{10}O^{10}$ (mit C = 55. H = 9 und O = 36 Proc.), während Ohme's Stearopten C = 54, H = 9 und O = 37 Proc. zeigt. Das Citronenöl verpufft mit Jod. Es bildet mit Wasser ein festes Hydrat. Das salzsaure Citronenöl $C^{20}H^{16},H^2Cl^2$ kommt fest und flüssig vor; das feste riecht nach Tuberosen und Thymian, schmilzt bei 42° C. und gibt, mit CaO destillirt, wasserhelles, nach Citronen riechendes Oel = $C^{20}H^{16}$, das Citren, während aus dem öligen das inactive Citrilen erhalten wird.

Orangenschalenöl, von Citrus Aurantium. Gelbgrünlich; spec. Gew. des frischgepressten = 0,849 bei 16° C. (Zeller), des frischdestillirten = 0,840 (Martius), 0,835 bis 0,837 (Soubeiran und Capitaine). Enthält $C^{20}H^{16}$, welches das inactive $C^{20}H^{16},H^2Cl^2$ liefert, von 50° C. Schmelzpunkt. Rechtsdrehend, aber in viel schwächerem Grade als Citronenöl.

Orangenblüthenöl, Ol. Flor. Aurantii, Ol. Neroli seu Naphae. Aus den frischen Blüthen von Citrus Aurantium durch Destillation mit Wasser gewonnen. Frisch farblos, mit der Zeit gelb, gelbroth bis bräunlich. Dünnflüssig. Von ausserordentlich angenehmem Geruch, besonders im zertheilten Zustande. Spec. Gew. = 0,874 bis 0,879 bei 15°,5 C. Rotationsvermögen + 15° bis 28°. Neutral. Seine alkoholische Lösung zeigt blauen Schiller. Enthält einen Kohlenwasserstoff, bei 173° C. siedend, ein sauerstoffhaltiges Oel, dem der Geruch und die Fluorescenz zukommt (Gladstone) und ein geruchloses Stearopten, von 0,913 spec. Gew. und 50° C. Schmelzpunkt. Mit Jod fulminirt das Oel.

Orangenblüthwasser, Aqua Florum Aurantiorum, Aqua Naphae. Wird bei der Bereitung des Orangenblüthenöls als Nebenprodukt gewonnen. Von lieblichem Geruch, farblos, auf Zusatz von SO^3 oder NO^5 sich röthend. Es darf nicht metallhaltig sein, also durch HS und H^4NS^2 nicht gefärbt werden.

Einen Kohlenwasserstoff der Formel $C^{20}H^{16}$ enthalten:

Apfelsinenöl (aus den Fruchtschalen von Citrus Aurantium sinensis), nach Völkel; Limettöl (aus den Fruchtschalen von Citrus Limetta), nach Dumas; Mandarinenöl (aus denen von Citrus Bigaradia und myrtifolia), nach de Luca. Das Mandarinenöl hat 0,852 spec. Gew. bei 10°C., Rotationsvermögen + 85°,5 und gibt krystallisirtes $C^{20}H^{16},H^2Cl^2$.

Limonenöl hat 0,8498 spec. Gew. bei 15,°5 und Rotationsvermögen + 164°; Cetratöl (aus der Rinde von Citrus medica) hat 0,8584 spec. Gew. und + 156° Rotationsvermögen (Gladstone).

Bergamottöl, Oleum Bergamottae.

Aus einer Spielart der Orange, Citrus bergamea Risso. Weingelb, klar, von lieblichem Geruch und bitterem Geschmack. In Folge eines Gehaltes an Essigsäure von saurer Reaction. Spec. Gew. = 0,875 bei 20° C.

Mit Wasser rectificirt, erhält man es neutral und farblos, aber von minder angenehmem Geruch.

Durch CaCl entwässert und rectificirt = $C^{30}H^{24}$,2HO, von 0,856 spec. Gew. und 185° C. Siedepunkt (Ohme). Salzsaures Bergamottöl = $C^{30}H^{24}$,HCl + $C^{30}H^{24}$,HO ist ölig. Im Bodensatze des Bergamottöls fand Ohme das krystallinische Bergapten = $C^{30}H^{10}O^{10}$.

Compositenöle.

Wurmsamenöl. Ol. Cynae (aus sogenanntem Sem. Cynae). Blassgelb, rectificirt farblos, dünnflüssig. Karl Kraut gibt demselben die Formel $C^{20}H^{18}O^2$, das spec. Gew. 0,9201 bei 14° C. und 0,9121 bei 20° C. und den Siedepunkt 175° C. Mit NO^5 liefert es Phtalsäure $C^{16}H^6O^8$, Terebilsäure $C^{14}H^{10}O^8$, Essigsäure und Oxalsäure.

Wermuthöl, Ol. Absynthii.

Aus der blühenden Wermuthpflanze (Artemisia Absynthium). Die Farbe des ganz frischen Blätter- und Blüthenöls ist ein tiefes Gelbbraun, sie geht dann durch Olivengrün in reines Grasgrün über und wird zuletzt hellgelbbraun, ohne je wieder grün zu werden (Zeller). Spec. Gew. = 0,9122 bei 15°,5 C. (Gladstone); Oel aus Blättern und blühendem Kraut = 0,89 bis 0,93, aus Blumen und samentragenden Rispen 0,94 bis 0,96 (Zeller).

Schmeckt bitter. Enthält neben einem Kohlenwasserstoff ein sauerstoffhaltiges Oel, dessen Formel Leblanc zu $C^{20}H^{16}O^{2}$ ermittelte; spec. Gew. 0,973 bei 24° C., siedet bei 200° bis 205° C. und gibt mit PO^{5} destillirt, ein dem Cymen $C^{20}H^{14}$ gleichendes Oel. Mit den letzten Oelantheilen geht ein blauer Körper über, das Azulen von Piesse.

Der Bitterstoff des Wermuths, das neutrale Absynthiin von Kromayer = $2(C^{20}H^{14}O^{4}) + HO$ wird durch HO,SO^{3} tiefblau.

Aetherisches Beifussöl, von Artemisia vulgaris. Butterartig-krystallinisch, blassgrünlich-gelb, leichter als Wasser, von ekelhaft bitterem, brennenden und hinterher kühlenden Geschmack (Bretz und Elieson 1826).

Kamillenöl, Ol. Chamomillae aethereum.

Aus den Blüthen von Matricaria Chamomilla. Aus frischen Kamillen bereitet, tief azurblau (azureus, nicht coeruleus); die Farbe ist sehr dauernd. Noch bei 1000facher Verdünnung des Oeles mit Weingeist ist das Gemisch bläulich. Bei + 6° C. dickflüssig. Spec. Gew. des Oeles frischer Kamillen 0,947 bei 15° C., des aus 3 bis 4 Jahre alten Kamillen dargestellten 0,940 bis 0,945 (Zeller). Es liefert bei der Destillation zuerst einen Kohlenwasserstoff in geringer Menge, dann bei etwa 200° C. ein sauerstoffhaltiges Oel und zuletzt bis zu 320° C. ein blaues Oel, während ein brauner Körper in der Retorte bleibt. Das blaue Oel ist als eine Auflösung des Farbstoffes Azulen in einem Oele von hohem Siedepunkt anzusehen. Mit $NaO,HO + CaO$ erhitzt, gibt es Ammoniak (Gladstone).

Schüttelt man das mit ätherischem Oel beladene Kamillenwasser mit Aether, so hinterlässt letzterer nach seiner Verdunstung ein farbloses Oel. Auch das Stearopten des Kamillenöls ist farblos, ebenso der Dampf des Kamillenöles (Bornträger).

Das Kamillenöl schmeckt bitterlich-gewürzhaft und reagirt nicht sauer.

Römischkamillenöl, von Anthemis nobilis.

Grünlich. Enthält nach Gerhardt und Chiozza einen Kohlenwasserstoff $C^{20}H^{16}$, von citronenartigem Geruch, bei 175° C. siedend und Angelicaaldehyd $C^{10}H^{8}O^{2}$, der mit KO,HO behandelt, Angelicasäure $C^{10}H^{8}O^{4}$ und bei weiterer Einwirkung Propionsäure $C^{6}H^{6}O^{4}$ und Essigsäure $C^{4}H^{4}O^{4}$ liefert.

Schafgarbenöl, von Achillea Millefolium. Das aus Blättern und Blüthen erhaltene Oel hat 0,872, das aus Blüthen erhaltene grasgrüne Oel 0,928 spec. Gew. (Zeller). Es enthält nach Gladstone ebenfalls Azulen.

Oel von Achillea moschata, besitzt Moschusgeruch und grasgrüne Farbe. Oel von Achillea nobilis ist gelb, dickflüssig, riecht und schmeckt campherartig und hat 0,970 bis 0,983 spec. Gew.

Arnicaöl, Ol. Arnicae. Aus Arnica montana. Das Blüthenöl ist hellgelb bis orangegelb (nicht blau, wie Heyer angibt), zeigt höchstens 0,90 spec. Gew. (Zeller) und scheidet in der Kälte Stearopten aus (H. Ludwig). Das Wurzelöl ist weingelb, von 0,987 bis 0,993 spec. Gew. bei 20° C. und reagirt schwach sauer.

Aetherisches Oel von Matricaria Parthenium, aus Zweigen, Blättern und Blüthen gewonnen, ist grünlich. Das im heissen Sommer 1846 dargestellte Oel füllte sich zum andern Tage mit grossen Krystallblättern des Matricariacamphers $C^{20}H^{16}O^{2}$, der dem im Sommer 1845 gewonnenen Oele fehlte. Dieser linksdrehende Campher schmilzt bei 175° C. und siedet bei 204° C. Das flüssige Matricariaöl besteht aus $C^{20}H^{16}$, bei 160° bis 168° C. übergehend und aus einem sauerstoffhaltigen Oele. (Chautard und Dessaignes).

Rainfarrnöl, Ol. Tanaceti, aus Tanacetum vulgare.

Das Blätteröl ist hellgelb, das Blüthenöl goldgelb, das von auf trocknem Boden gewachsenen Pflanzen grün. Dünnflüssig, von unangenehmem Geruch, scharfem und bitteren Geschmack. Spec. Gew. des Blätteröls 0,9185, des Blumenöls 0,9215, des Samenöls 0,9280 (Zeller). Mit $KO,Cr^{2}O^{6}$ und SO^{3} behandelt, liefert es Campher (Persoz, Vohl).

Georginenöl, aus den Knollen der Dahlia variabilis. Von starkem Geruch, süsslich-scharfem Geschmack und benzoësäurehaltig (Payen).

Aetherisches Oel von Tagetes glandulosa ist hellgelb und sehr wurmwidrig (Fr. Nees v. Esenbeck).

Labiatenöle.

Lavendelöl, Oleum Lavandulae.

Im südlichen Europa und in England (z. B. zu Mitcham, Surrey und Hitchin, Herfordshire) aus Lavandula angustifolia und L. latifolia bereitet. Die Stiele geben übelriechendes, die Blüthen ein lieblich riechendes ätherisches Oel (gegen 1 bis 1½ Proc.).

Das Spiköl, Ol. Spicae, Essence d'aspic,

von L. latifolia, Ehrh. (L. Spica Dec.), die auf den dürren Höhen der Küsten des Mittelmeeres wild wächst, enthält nach Lallemand den rechtsdrehenden Kohlenwasserstoff $C^{20}H^{16}$, der bei 175° C. siedet und eine beträchtliche Menge gemeinen rechtsdrehenden Campher $C^{20}H^{16}O^{2}$. Spec. Gew. des Spiköls 0,87—0,89 (Zeller).

Das feine Lavendelöl, Ol. Lavandulae verae, von der angebauten Varietät der Lavandula angustifolia Ehrh. (L. vera Dec.)

besitzt lieblicheren Geruch, als das Spiköl. Dünnflüssig, blassgelb, grünlichgelb, rectificirt farblos, neutral. Einjähriges Oel 1. Qualität aus Grasse zeigte 0,881 spec. Gew. bei 21° C. (Zeller); engliches 0,8903 bei 15°,5 C. (Gladstone).

Enthält nach Lallemand den linksdrehenden Kohlenwasserstoff $C^{20}H^{16}$, von 200° bis 210° Siedepunkt, ferner freie Essigsäure (schon von Gay-Lussac darin beobachtet) und kleine Mengen von essigsaurem Amyläther.

Rotationsvermögen (für eine 10 Zoll lange Röhre, in welcher eine Rohrzuckerlösung aus gleichen Theilen Zucker und Wasser die Rotation = 105° zeigt) = —20° (Gladstone).

Rosmarinöl, Ol. Rorismarini, Ol. Anthos. Aus den frischen Blüthen und Blättern von Rosmarinus officinalis.

Farblos, dünnflüssig von campherartigem Geschmack; mit der Zeit gelb. Neutral. Spec. Gew. 0,88 bis 0,91. Enthält Campher, den schon 1764 J. F. Meyer bemerkte. Der Campher krystallisirt beim Erkälten oder bei'm Verdunsten des Oeles (Proust, Trommsdorff). Nach Lallemand stark rechtsdrehend, liefert dennoch fractionirt destillirt einen linksdrehenden Kohlenwasserstoff $C^{20}H^{16}$ von 165° C. Siedepunkt. Die bei 200°—210° C. destillirte Fraction gibt erkältet viel Campher $C^{20}H^{16}O^2$, dessen Rotationsvermögen nur ²/₃ von dem des japanischen Camphers ist.

Gladstone fand das spec. Gew. des Rosmarinöls = 0,908 bei 15°,5 C. dessen Rotationsvermögen = — 17° und als Hauptbestandtheil einen Kohlenwasserstoff, dem des Myrtenöles ähnlich.

Mit Jod fulminirt es nicht. Auf Weingeistgehalt prüft man es durch Schütteln mit wässriger NaCl-lösung.

Dostenöl, Ol. Origani, aus dem blühenden Kraut von Origanum vulgare.

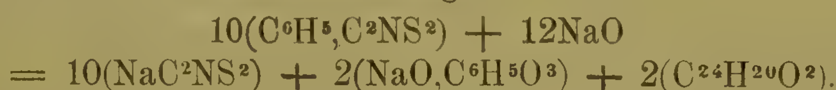
Dünnflüssig, frisch blassgelb, mit dem Alter braungelb, von scharf gewürzigem Geschmack, neutral. Spec. Gew. 0,867 bis 0,909. Siedet bei 161° C. Scheidet mit der Zeit Campher aus. Mit NaO,HO. S^2O^4 geschüttelt, trennt es sich in den flüssigen Kohlenwasserstoff $C^{20}H^{16}$ und eine feste weisse Masse, die aber kein schwefligsaures NaO enthält (Rochleder).

Melissenöl, Ol. Melissae, aus dem blühenden Kraute der Melissa officinalis.

Dünnflüssig, farblos bis blassgelb. Spec. Gew. 0,854 bis 0,975. Röthet schwach Lacmus. Enthält nach Bizio Campher gelöst.

Salbeiöl, Ol. Salviae officinalis, aus dem frischgetrockneten Kraute.

Farblos, blassgelb, bräunlichgelb, grünlichgelb bis grün; das grüne aus jungem, das gelbe aus altem Kraut. Riecht und schmeckt wie Salbei, frisches Oel mehr rumartig, altes mehr campherartig. Spec. Gew. 0,86 bis 0,92. Siedet zwischen 130° und 160° C. Scheidet bei'm Aufbewahren oder Verdunsten Campher ab, ebenso bei'm Eintröpfeln in rauchende NO^5. Reagirt frisch neutral, mit dem Alter aber sauer. Mischt sich in jedem Verhältniss mit Weingeist von 0,85 spec. Gew. Es enthält nach Rochleder sauerstoffhaltiges Oel von wechselnder Zusammensetzung: $2(C^6H^5) + O$ oder $3(C^6H^5) + 2O$. Mit KO,HO destillirt $5(C^6H^5) + O$ und $10(C^6H^5) + 3O$. Nach Hlasiwetz entsteht salbeiartig riechendes Oel bei'm Kochen von Senföl mit Natronlauge:



$$10(C^6H^5,C^2NS^2) + 12NaO$$
$$= 10(NaC^2NS^2) + 2(NaO,C^6H^5O^3) + 2(C^{24}H^{20}O^2).$$

Ysopöl, Ol. Hyssopi, aus den Blättern von Hyssopus officinalis.

Dünnflüssig, wasserhell bis grünlich gelb, von scharfem, campherartigen Geschmack. Neutral. Spec. Gew. 0,935 bei 22°,5 C. Enthält zwei Oele: das eine bei 142° C. destillirende $= C^{24}H^{19}O$, das andere $= C^{24}H^{18}O^2$ (nach Stenhouse's Analyse berechnet).

Quendelöl, Ol. Serpylli, von Thymus Serpyllum, ist goldgelb bis tiefroth, von angenehmem Geruch nach Thymian und Citronen und gewürzhaft bitterem Geschmack. Spec. Gew. = 0,8843 bei 15°,5 C. Im wässrigen Destillate aus altem Kraut findet sich auch Essigsäure (Trommsdorff).

Besteht fast ganz aus einem dem Terpenthinöle ähnlichen Kohlenwasserstoffe. (Gladstone).

Thymianöl, Ol. Thymi, aus dem blühenden Kraute von Thymus vulgaris,

vorzüglich in Frankreich bereitet. Gelbes bis röthliches Oel von angenehmem Geruch. Spec. Gew. 0,886 bei 18° C. (Zeller).

Besteht nach Lallemand aus Cymen = $C^{20}H^{14}$, Thymen = $C^{20}H^{16}$ und Thymol $C^{20}H^{14}O^{2}$. Das Cymen riecht citronenartig und ist mit dem aus Ol. Cumini identisch. Da es bei Einwirkung von Licht und Luft in Thymol übergeht, so kann man es auch Thymylwasserstoff nennen und mit $C^{20}H^{13}H$ bezeichnen.

Das Thymen = $C^{20}H^{16}$ siedet bei 160° bis 165° C., hat 0,868 spec. Gew. bei 20° C., ist farblos und riecht angenehm nach Thymian.

Das Thymol $C^{20}H^{14}O^{2}$ = $C^{20}H^{13}O,HO$ beträgt zuweilen die Hälfte des käuflichen Thymianöls. Es ist isomer dem Cuminalkohol und homolog dem Phenol. Schon Caspar Neumann beobachtete dasselbe. Arppe fand es im ätherischen Oel der Monarda punctata, Haines und Stenhouse im ätherischen Oel der Samen von Ptychotis Ajowan.

Wird Thymianöl fractionirt destillirt, so gehen von 150°—180° C. Thymen und Cymen über, zwischen 180° und 230° C. Thymen und Thymol und von 230°—235° C. Thymol (Doveri).

Auch das unterhalb 225° C. übergehende Oel enthält noch viel Thymol, welches man demselben durch Schütteln mit Natronlauge entzieht und daraus durch HCl abscheidet. Abgekühlt, erstarrt dasselbe; aus dem zwischen 230°—235° C. erhaltenen Destillat gewinnt man durch Einlegen von einigen Thymolkrystallen das darin befindliche Thymol ebenfalls in Krystallen (Lallemand).

Das Thymol $C^{20}H^{14}O^{2}$ erscheint in farblosen, schiefen rhombischen Prismen von eigenthümlichem Geruch, verschieden von dem des Thymians, von pfefferartigem und stechenden Geschmack. Schmilzt bei 44° C. (Lallemand), 48° C. (Arppe), 52°,7 C. (Haines) zu farblosem Oel, welches auch unterhalb seines Schmelzpunktes flüssig bleibt und erst mit einem Thymolkrystall in Berührung gebracht, wieder erstarrt. Spec. Gew. des flüssigen bei 25°,6 C. = 0,932, des festen = 1,0285. Siedet bei 220° C. (Arppe), 222° C. (Stenhouse), 230° C. (Doveri und Lallemand). Löst sich in 334 Theilen Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Wasser fällt es nicht aus der weingeistigen Lösung. Unwirksam auf polarisirtes Licht. Thymolnatron krystallisirt in schneeigen Efflorescenzen und ist leicht löslich in Wasser. Thymolquecksilberoxyd = $2HgO,C^{20}H^{13}O$ ist ein grauvioletter Niederschlag. Thymolschwefelsäure = $HO,C^{20}H^{13}O,S^{2}O^{6} + 2HO$ krystallisirt in rhombischen Tafeln. Ihr Barytsalz färbt sich bei 120° C. violett. Mit MnO^{2} oder $KO,Cr^{2}O^{6}$ erhitzt, liefert sie das Thymoyl $C^{24}H^{16}O^{4}$, orangegelbe Tafeln von Jodgeruch, bei 48° C. schmelzend; reducirende Mittel verwandeln es in Thymoylol $C^{24}H^{18}O^{4}$ (farblose Prismen bei 145° C. schmelzend und bei 290° C. siedend). Bei'm Mischen von Thymoyl mit Thymoylol entsteht das Thymeïd = $C^{24}H^{18}O^{4},C^{24}H^{16}O^{4}$, welches blutrothe Lösung gibt und in bronzeglänzenden violetten Krystallen erhalten werden kann. Das Thymoyl kann durch Zersetzung im Sonnenlichte citronengelbe Krystalle von Oxythymoyl = $C^{24}H^{16}O^{6}$ und bei Einwirkung von Alkalien die gelbe amorphe Thymoylsäure $3HO,C^{48}H^{28}O^{16}$ liefern (Lallemand).

Pfefferminzöl, Oleum Menthae piperitae. Aus dem blühenden Kraute von Mentha piperita.

Farblos bis schwach gelblich, dünnflüssig. Riecht durchdringend angenehm nach Pfefferminze, schmeckt erst brennend, dann kühlend. Neutral. Spec. Gew. 0,89 bis 0,91, also im Mittel 0,90. Die farblosen Oele sind die leichtesten. Das spec. Gew. des aus frischem Kraut gewonnenen Oeles fand Geiseler = 0,91, das Oel

aus trockenem Kraute zeigte 0,91—0,93; letztere Zahl gehörte einem schwieriger flüchtigen Oele an. Es besteht aus einem flüssigen Oele von 0,8993 spec. Gew., 188°— 193°,5 C. Siedepunkt und der Formel $C^{20}H^{20}O^{2}$ (Kane) und einem Stearopten, dem Menthacampher oder Menthol = $C^{20}H^{20}O^{2}$.

Der Menthencampher kommt auch aus Japan, zuweilen mit nadelig krystallinischem Bittersalz verfälscht, zu uns. Er bildet farblose Prismen von Pfefferminzgeruch und -geschmack, schmilzt bei 36° C. und siedet bei 210° C. Linksdrehend $[\alpha] = -59°,6$. Löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist, Aether, Steinöl, $C^{2}S^{4}$, Eisessig und concentrirter Salzsäure. Er verhält sich nach Oppenheim wie ein Pseudoalkohol (wie Amylenbihydrat etc.): liefert mit HCl,HBr,HJ erhitzt, die ätherartigen, optisch inactiven Verbindungen Chlormenthyl $C^{20}H^{19}Cl$, Brommenthyl $C^{20}H^{19}Br$ und Jodmenthyl $C^{20}H^{19}J$, aus denen durch $H^{3}N$ oder KS das rechtsdrehende Menthen $C^{20}H^{18}$ abgeschieden wird. Aus dem Menthol kann durch PO^{5} oder ZnCl das optisch inactive Menthen $C^{20}H^{18}$ isolirt werden, ein bei 163° C. siedendes, farbloses Oel von angenehmem Geruch, erfrischendem Geschmack und 0,851 spec. Gew. bei 21° C. Gebromtes Menthen $C^{20}H^{17}Br$ gibt mit alkoholischer Kalilösung erhitzt, den Kohlenwasserstoff $C^{20}H^{16}$.

Der essigsaure Mentholäther $C^{20}H^{19}O,C^{4}H^{3}O^{3}$ ist eine dickliche, linksdrehende, bei 223° C. siedende Flüssigkeit. Einen Aldehyd und eine demselben entsprechende Säure konnte Oppenheim aus dem Menthol nicht gegewinnen.

Prüfung des Pfefferminzöls. Man hat auf reinen Geruch und Geschmack desselben zu achten, letzterer darf kein bitterer sein; sodann auf Dünnflüssigkeit und das richtige spec. Gew., welches bei Terpenthinölgehalt des Ol. Menth. pip. sich auffallend erniedrigt. Gutes Pfefferminzöl löst sich in gleichen Theilen Alkohol und fulminirt nicht mit Jod (Sandrock).

Krauseminzöl, Ol. Menthae crispae seu crispatae. Dünnflüssig, gelblich, goldgelb bis gelbgrün. Spec. Gew. 0,93 bis 0,947 (Zeller). Setzt in der Kälte Stearopten ab. Fulminirt nicht mit Jod.

Aetherisches Oel von Mentha viridis hat nach Gladstone das spec. Gew. = 0,9105 bis 0,9342 bei 15°,5 C. und enthält einen dem Terpenthinöl ähnlichen Kohlenwasserstoff, neben einem dem Carvol isomeren Oele von 225° C. Siedepunkt und 0,9515 spec. Gew.

Poleyöl, aus Mentha Pulegium, siedet nach Kane zwischen 182° und 188° C., hat 0,8955 spec. Gewicht und eine der Formel $C^{20}H^{16}O^{2}$ entsprechende Zusammensetzung.

Aetherisches Oel von Pulegium micranthum der südrussischen Steppen ist nach Buttlerow gelblich, rectif. farblos, dünnflüssig, von Geruch

und Geschmack nach Pfefferminze, Krauseminze und Salbei. Spec. Gew. 0,932 bei 17° C. Noch bei — 17° C. flüssig. Beginnt bei 202° C. zu sieden; bei 227° C. wird der Siedepunkt constant. Isomer dem Campher $C^{20}H^{16}O^{2}$. Gibt mit schmelzendem KO,HO behandelt Valeriansäure und Essigsäure, mit NO^{5} behandelt Propionsäure und Essigsäure.

Teucriumcampher, aus Teucrium Marum, erscheint in dünnen Blättchen, schwerer als Wasser, von gewürzhaftem Geruch und Geschmack (L. F. Bley, 1827).

Wasserandornöl, aus Lycopus europaeus, ist butterartig, grün und von scharfem Geschmack (Geiger, 1823).

Basilicumcampher, von Ocymum Basilicum. Dieses gibt nach Raybaud 1,6 Proc. ätherisches Oel, gelbgrün, leichter als Wasser. Bei'm Aufbewahren erstarrt es durch Abscheidung des Basilicumcamphers $C^{20}H^{22}O^{6}$. Dieser krystallisirt in 4seitigen Säulen, ist von schwachem Geschmack und isomer dem Terpin (Dumas und Peligot).

Majoranöl, Oleum Majoranae, aus Origanum Majorana.

Dünnflüssig, blass weingelb, gelb- bis braungrün, von durchdringendem Geruch und erwärmendem, scharfen, schwach bitteren Geschmack. Spec. Gew. 0,895 bis 0,921 bei 22° C. Reagirt schwach sauer. (Aq. Majoranae enthält nach Hautz Essigsäure). Bei — 15° C. scheidet sich daraus der Majorancampher ab (Trommsdorff); das flüssigbleibende Oel enthält C = 86,3, H = 11,4 und O = 2,3 Proc. (Kane).

Der Majorancampher = $C^{28}H^{30}O^{10}$ nach Mulder, wurde bereits 1686 von Krüger beobachtet, er bildet harte weisse Krystalle, schwerer als Wasser; sublimirt unzersetzt in Blättchen, wie Benzoësäure, riecht und schmeckt wie Majoran und brennt mit nicht russender Flamme (Günther, 1783).

Iriscampher = $C^{16}H^{16}O^{4}$ (Dumas).

Aus florentinischer Veilchenwurzel; schwimmt in perlglänzenden Krystallblättchen auf dem über Rad. Ireos florentin. destillirten Wasser. Seine weingeistige Lösung trübt sich auf Zusatz von Wasser milchig und riecht angenehm nach Veilchen.

Asarumöl, Asarin und Asarit.

Rad. Asari (Rhizom von Asarum europaeum) liefert mit Wasser destillirt ein ätherisches Oel, Ol. Asari aeth., dickflüssig, blass grünlichgelb, von 1,018 spec. Gew. bei 15° C., von baldrianartigem Geruch, brennend scharfem Geschmack und wenig löslich in Wasser. Ueber CaO,HO rectificirt = $C^{40}H^{30}O^{6}$ (Blanchet und Sell). Zugleich mit dem Asarumöl destillirt der Haselwurzcampher über, auch Asarumcampher, Asarin und Asaron genannt. Seine Formel = $C^{40}H^{26}O^{10}$ (C. Schmidt). Krystallisirt in weissen Säulen des monoklinischen Systems, schmilzt bei 40° C. und gesteht bei 27° C. Nicht sublimirbar; er fängt bei 180° C. an zu sieden, der Siedepunkt steigt rasch auf 300° C., wo der Asarumcampher hustenerregende Zer-

setzungsprodukte entwickelt. Mit Weingeist gekocht, gibt er eine blutrothe Lösung, indem er sich in eine rothe amorphe, nicht sublimirbare Harzmasse verwandelt, ein Gemenge von amorphem Asarin und einem rothen Oxydationsprodukt. Mit Wasser destillirt, gibt das amorphe Asarin wieder Krystalle von Asarin. Mit $KO,2Cr^2O^3$ und SO^3 oxydirt, geht das Asarin in das nicht flüchtige rothe amorphe Harz $C^{40}H^{24}O^{12}$ über. Wasserfreie SO^3 färbt als Dampf das Asarin grün, blau, violett, gelb, roth, braun bis schwarz. Chlorgas färbt es blutroth, dann grün.

Neben Asarumöl und Asarin findet sich in dem über Haselwurzel destillirten Wasser noch ein dritter Körper, das Asarumstearopten oder der Asarit von N. Graeger. Während Asarumöl und Asarin als gelbe geronnene Masse im Wasser zu Boden sinken, bleiben die langen seideglänzenden Nadeln des Asarits im Wasser schweben, da sie nur 0,95 spec. Gew. besitzen. Der Asarit ist ohne Geruch und Geschmack, schmilzt bei 70° C. und destillirt unzersetzt. Seine Dämpfe reitzen znm Husten. Er gibt mit NO^5 behandelt Oxalsäure.

Helenin $= C^{42}H^{28}O^6$ (Gerhardt).

Schon Léfèbre und Geoffroy jun. bekannt. Geht bei der Destillation der Wurzel von Inula Helenium mit Wasser über und sinkt im Destillate als gelbes Oel zu Boden, welches bald erstarrt. Mit Wasser lässt es sich umdestilliren. Aus dem siedenden Weingeistauszug der frischen Wurzel kryst. bei Wasserzusatz ebenfalls Helenin (Delffs).

Weisse vierseitige Prismen von schwachem Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Schmilzt bei 72° C. Siedet bei 275°—280° C., wobei es sich verändert und colophoniumartig wird. Durch PO^5 wird es in der Wärme unter Wasserentziehung und Bildung von Kohlenoxydgas in Helenen $= C^{38}H^{26}$ verwandelt, d. i. ein gelbliches Oel von schwachem Acetongeruch, leichter als Wasser und von 285°—295° C. Siedepunkt.

Anemonöl, Anemonin und Anemonsäure.

Wird das frische Kraut von Anemone Pulsatilla, A. pratensis und A. nemorosa zerstampft, mit Wasser destillirt, das Destillat mit Aether geschüttelt und dieser nach seiner Abscheidung bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, so bleibt nach Schwarz das ätherische Anemonöl zurück. Dieses besitzt überaus scharfen Geruch und Geschmack, reagirt aber nicht sauer. Für sich oder in Wasser gelöst aufbewahrt säuert es sich an der Luft und geht dabei in Anemonin und Anemonsäure über. Dem ersteren wird durch Aether Anemonöl entzogen, während Anemonsäure hinterbleibt. Lässt man das über die genannten Pflanzen abgezogene Wasser an einem kühlen Orte stehen, so scheiden sich aus dem sehr beissend schmeckenden Wasser das in Alkohol lösliche krystallinische Anemonin und die in Alkohol unlösliche pulvrige Anemonsäure ab.

Die Zusammensetzung des Anemonöls ist noch nicht ermittelt.

Das Anemonin wurde 1779 von Heyer entdeckt. Pfeffer in Petersburg erhielt aus 10 Pfunden über frische blühende Pulsatilla abdestillirten Wasser 210 Gran Anemonin in Blättchen und sechsseitigen Prismen. Das Anemonin ist schwerer als Wasser, bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos, schmilzt leicht in der Wärme und verflüchtigt sich unzersetzt in stechend riechenden, Nase und Augen heftig angreifenden Dämpfen. Anfangs geschmacklos, erregt es bald anhaltendes Brennen und macht die Zunge auf mehre Tage ganz unempfindlich. Es wirkt giftig. Wenig löslich in Wasser und in kaltem

Weingeist, leicht löslich in heissem Weingeist. Nach Löwig und Weidmann besitzt das Anemonin die Formel $C^{14}H^{6}O^{8}$, nach Fehling hingegen die Formel $C^{30}H^{12}O^{12} = 3C^{10}H^{4}O^{4}$. Fehlings Anemonin erweicht bei 150° C. entwickelt Wasser und stechend riechende Dämpfe und verkohlt bei 300° C.

Die Anemonsäure wurde von Grossman entdeckt. Nach Schwarz ist der weisse pulvrige Niederschlag aus dem destillirten Wasser von Anemone nemorosa, nachdem er abfiltrirt worden ist, 24 Stunden an der Luft gelegen und seinen heftigen Geruch und Geschmack verloren hat, ein Gemenge von flüchtiger und nichtflüchtiger Anemonsäure: letztere bleibt bei'm Auskochen des Niederschlags mit Wasser zurück.

Die nichtflüchtige Anemonsäure ist nach Schwarz ein leichtes hellgelbes, geruch- und geschmackloses Pulver, sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Röthet Lacmus. Wird bei'm Erhitzen zersetzt. Kalilauge färbt sie dunkelorange und löst einen Theil derselben mit gelber Farbe. Fehling fand für die Anemonsäure die Formel $C^{30}H^{14}O^{14}$.

Unter dem Namen Aqua Ranunculi albi wurde ein Präparat zur Vertreibung der Sommerflecken benutzt, erhalten durch Destillation von Wasser über 4 Theilen Anemone nemorosa, bis 6 Theile übergegangen (Berzelius).

Scharf und brennend schmeckende wässrige Destillate liefern nach Braconnot der Splint junger Zweige von Clematis Flammula, C. Vitalba, C. Viticella, C. erecta und C. orientalis, das Kraut von Ranunculus Flammula, R. Lingua und R. acris, so wie die Stengel und Bulben von Ranunculus bulbosus.

Auch Arum maculatum, Scilla maritima, Polygonum Hydropiper und mehre Arten von Rhus liefern solche scharfen Destillate.

Nach O. L. Erdmann geht bei Destillation des Saftes von Ranunculus sceleratus ein widrig riechendes und scharf schmeckendes, klares Wasser über, welches bei längerem Stehen, selbst in verschlossenen Flaschen, einen weissen, amorphen Niederschlag von Anemonsäure gibt. Frisch mit Aether geschüttelt, gibt es an denselben ein goldgelbes Oel ab, schwerer als Wasser, welches scharfe, die Augen heftig reitzende Dämpfe verbreitet, auf der Haut Blasen zieht, neutral reagirt und frei von Schwefel ist. Auf der Umwandlung dieses Oeles in eine feste weisse Masse von Anemonin und Anemonsäure und nicht auf einer Verflüchtigung des scharfen Oeles beruht der Verlust der Schärfe des Ranunculus sceleratus bei'm Trocknen (O. L. Erdmann, 1858).

Fermentöle (Fermentolea).

Flüchtige Oele, welche ursprünglich nicht in den Pflanzen enthalten sind, vielmehr erst bei der Gährung derselben entstehen.

Das erste Fermentoleum stellte Büchner 1835 dar, später erzeugte L. F. Bley deren mehre. Berzelius erklärte sie für dem Fuselöl ähnliche Verbindungen. Sie lösen sich etwas leichter in Wasser, als die gewöhnlichen ätherischen Oele, verhalten sich sonst jedoch gegen Lösungsmittel wie diese. Durch Salpetersäure verharzen sie, bilden bittere Substanz und zuweilen künstlichen Moschus.

Fermentöl von Erythraea Centaurium ist ein dünnes grünliches, nicht angenehm riechendes Oel. Das wässrige Destillat der gegohrenen Flüssigkeit schmeckt äusserst brennend, kreosotartig und reducirt die ammoniakalische Silberlösung (Büchner).

Fermentöl aus Menyanthes trifoliata. Blassgelb, leichter als Wasser, von sehr würzigem Geruch und Geschmack, letzterer anfangs brennend, später süsslich (L. F. Bley). Der Fieberklee enthält das bittere Menyanthin, welches durch Spaltung mit Säuren Zucker und das ätherisch-ölige Menyanthol liefert; letzteres könnte zur Bildung des genannten Fermentöls die Grundlage abgeben (L.).

L. F. Bley stellte noch Fermentöle dar aus dem Kraute von Tussilago Farfara (gelblich, leichter als Wasser), Achillea Millefolium (blaues und gelbbraunes Oel), Salvia pratensis (dunkelrothbraun, widerwärtig süsslich ätherisch riechend), Marrubium vulgare (mit Chlorwasser behandelt, nimmt es Rosengeruch an), Echium vulgare (blassgelb, leichter als Wasser), Erica vulgaris (gibt ¼ Promille eines grüngelben dünnflüssigen leichten Oeles), Plantagoarten (gelb, nach Senföl riechend, sehr flüchtig), aus Blättern von Quercus Robur (blassgrün, von angenehmem Geruch und süssem und brennenden Geschmack, 0,795 spec. Gew., lacmusröthend), aus Blättern von Salix pentandra (gelb, von Geruch des Weidenlaubs und Bibergeils, lacmusröthend), aus Urtica urens, Chaerophyllum sylvestre (braun, leichter als Wasser, sehr flüchtig), Chelidonium majus, den Wurzeln (von Weingeruch), aus den Blättern von Vitis vinifera (blassgelb, von Weingeruch, nebenbei nach Weinblüthe und Reseda, leichter als Wasser, von brennend gewürzhaftem Geruch und lacmusröthend).

Rossignon's Fermentöl aus verdorbenen Aepfeln, welche Moschusgeruch besassen, durch Destillation mit Wasser gewonnen, erschien gelblich, besass Moschusgeruch, herben und scharfen Geschmack und siedete bei 109° C.

Anhang zu den ätherischen Oelen und Camphoren.

Harze. Resinae.

Mit diesem Namen bezeichnet man organische Substanzen, vornehmlich Produkte des pflanzlichen Organismus, seltener des Thierkörpers, welche unlöslich in Wasser sind, bei einer gewissen Temperatur, die nicht viel über derjenigen des siedenden Wassers liegt, erweichen und oft schon bei gewöhnlicher Temperatur klebend werden. Den meisten Harzen kommt eine Löslichkeit in Alkohol oder in ätherischen Oelen zu, aus denen sich viele derselben durch Oxydation bilden. Die fossilen Harze sind offenbar pflanzlichen Ursprungs; ihre Löslichkeit und Schmelzbarkeit ist geringer, als die der Harze der gegenwärtigen Vegetation.

Von den ätherischen Oelen, aus denen sie entstanden sind, unterscheiden sich die Balsamharze durch ihre Zersetzbarkeit bei'm Erhitzen. Der Geruch der Balsamharze rührt von einem Antheile unveränderten ätherischen Oeles her, das sie noch einschliessen.

Je nach der grösseren oder geringeren Menge dieses beigesellten Oeles oder nach dem Mangel desselben unterscheidet man Balsame, Weichharze oder Hartharze; mehre officinelle eingetrocknete natürliche pflanzliche Milchsäfte führen den Namen Gummiharze oder Schleimharze, wegen des neben dem Harz darin vorkommenden Gummis etc.; das elastische Cautschuc aus den Milchsäften vieler Pflanzen zählt man als Federharz (Resina elastica) ebenfalls hierher.

Hinsichtlich ihrer Zusammensetzung sind die von ihren nichtharzigen Beimengungen (wie ätherisches Oel, flüchtigen Säuren, Gummi etc.) befreiten Harze in den meisten Fällen Gemenge mehrer Kohlenwasserstoffoxyde mit geringerem Wasserstoff- und höherem Sauerstoffgehalt als die ätherischen Oele, denen sie entstammen. Cautschuc besteht nur aus Kohlenstoff und Was-

serstoff. Durch trockne Destillation liefern alle Harze reichliche Mengen brenzlichätherischen Oeles. Häufig finden sich saure Harze mit sogenannten indifferenten Harzen gemengt; schon manches der letzteren (so z. B. das Jalapenharz) ist als salzartige Verbindung, als Harz-Glycosid etc. erkannt worden. Zur näheren Bezeichnung der einzelnen Harze eines Harzgemenges bedient man sich der griechischen Buchstaben und spricht z. B. von Alpha-, Beta- und Gammaharz der Benzoë, des Copals u. s. w.

Bei der pharmacognostischen Bestimmung der Harze hat man zu achten:

I. Auf die Form (die theils eine natürliche, theils eine künstlich gegebene ist):
1) Kugelform (z. B. bei Guajacum in globulis),
2) Thränenform (bei Mastix, Sandarac, Olibanum),
3) Mandelform (bei Benzoë amygdaloides),
4) Cylinderform (bei Gutti, Sanguis Draconis),
5) Kuchen- und Scheibenform (bei Ladanum, Scammonium),
6) Tafel- und Blätterform (Lacca in tabulis),
7) Körnerform (Lacca in granis),
8) Unregelmässige Massen und Klumpen (Myrrha, Elemi).

II. Auf die Consistenz bei gewöhnlicher Temperatur:
1) hart und spröde (Colophonium, Benzoë, Mastix, Sandarac, Guajac, Copal, Bernstein),
2) hart und zähe (Myrrhe),
3) weich und knetbar (Galbanum),
4) elastisch (Cautschuc).

III. Auf die Gleichartigkeit der Mischung, oder die Ungleichartigkeit derselben:
1) homogen (Olibanum, Mastix, Sandarac),
2) ungleichartig, marmorirt, gebändert, gestreift, mit mandelartigen Einschlüssen etc. (z. B. Benzoë, Galbanum, Ammoniacum).

IV. Glanz auf frischem Bruch oder Schnitt, oder Fehlen des Glanzes:
1) Glasglanz (Copal, Colophonium, Guajac),
2) Fettglanz (Myrrha, Galbanum, Ammoniacum, Asa foetida),
3) matter Bruch (Sang. draconis, Scammonium).

V. Farbe des unveränderten Harzes oder seines Pulvers:
1) weiss bis gelblichweiss (Mastix, Olibanum, Elemi),
2) gelb (Gutti),
3) roth (Sanguis Draconis),
4) braun (Colophonium, Myrrha, Bdellium),
5) grün (Guajacum: gelbgrün, grünbraun),
6) schwarz (Asphaltum).

VI. Geruch, besonders bei'm Erwärmen oder bei'm Reiben der Stücken aneinander:
1) balsamisch (Myrrha, Olibanum),
2) vanilleartig (Benzoë),
3) terpenthinartig (Resina Pini),
4) dillartig (Elemi),
5) mutterkümmelartig (Galbanum, Ammoniacum),
6) knoblauchartig (Asafoetida, Sagapenum),
7) Lackgeruch (Gummilack),
8) der Staub wirkt niesenerregend, ist sonst geruchlos (Euphorbium).

VII. Geschmack:
1) balsamisch und zwar gleich dem Geruch, bald angenehm, bald widerlich,
2) bitter (Myrrha),
3) scharf und brennend (Euphorbium),
4) kratzend.

VIII. Verhalten gegen Alkohol:
1) leicht löslich, völlig löslich (reine Harze) oder theilweise löslich (Gummiharze),
2) unlöslich oder nur wenig an Alkohol abgebend (Bernstein, Asphalt).

Uebersicht der officinellen Harze

A. Balsamharze.

a) Gummifreie Balsamharze:

Fichtenharz, Dammarharz, Copal, Elemi, Sandarac, Mastix, Anime, Tacamahac, Guajac, Caranna, Ladanum, Benzoë, Storax, Toluharz; ihnen reihen sich das farbige Drachenblut und die fossilen Harze Bernstein und Asphalt an.

b) Gummihaltige Balsamharze:

Olibanum und Myrrha; Ammoniakgummi, Galbanum, Sagapenum, Asafoetida und Opopanax.

B. Milchsaftharze, frei von ätherischem Oel.

a) Elastische:

Cautschuc und Gutta-pertscha.

b) Nichtelastische:

Gummilack, Jalappenharz, Scammonium, Elateriumharz, Euphorbium und das farbige Gutti.

A. Balsamharze.

a) Gummifreie Balsamharze.

Das Fichtenharz ist bei'm Terpenthinöl (S. 404), Benzoë, Storax und Toluharz sind bei Benzoësäure (S. 363 und S. 365) und Zimmtsäure anhangsweise abgehandelt worden, um den natürlichen Zusammenhang dieser Stoffe nicht zu zerreissen.

Bernstein.

Succinum. Ambre jaune. Amber.

Syn.: Electrum, Agtstein.

Der Name Bernstein ist vom altdeutschen „boernen", brennen abzuleiten. Er ist das fossile Harz mehrer urweltlicher Abie-

tineen und Cupressineen, unter denen man gewöhnlich Pinites succinifer hervorhebt. Der Bernstein liefernde Coniferenwald erstreckte sich von Holland über die germanisch-sarmatische Ebene hin durch Sibirien, Kamtschatka bis nach Nordamerika. Ueber die physikalischen Eigenschaften des Bernsteins vergl. Bd. I. S. 22. Das spec. Gew. desselben = 1,065 bis 1,070. Bei 280° bis 290° C. schmilzt er unter Aenderung seiner Eigenschaften.

Nach Berzelius ist der Hauptbestandtheil des Bernsteins das Succinin oder Bernsteinbitumen: ein gelbes, in Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen und in ätzenden Alkalien unlösliches Harz. An offener Luft erhitzt wird es, ohne zu schmelzen, braun und verbreitet den Geruch nach angebranntem Fett. In einer Retorte erhitzt, gibt es ein brenzliches Oel, während Bernsteincolophonium hinterbleibt. Nach Schrötter und Forchhammer besitzt das Succinin die Formel $C^{40}H^{32}O^{4}$.

Aether entzieht dem feingepulverten Bernstein 10—12 Proc. eines gelben Balsams (einen Rest des ursprünglichen Bernsteinterpenthins), dessen Geruch lange haftet. Nach Entfernung des Aethers mit Wasser destillirt, gibt dieser Balsam ein flüchtiges Oel von starkem Geruch nach Rosmarin und Pfeffer, aromatisch stechendem, dabei kühlenden Geschmack und ziemlich löslich in Wasser. Die in der Retorte hinterbliebene Harzmasse besteht aus einem in kalten Weingeist von 0,84 spec. Gew. löslichen und einem darin unlöslichen Harze, welches einem Bestandtheile des Dammarharzes gleicht. Diese löslichen Harze des Bernsteins haben ebenfalls die Formel $C^{40}H^{32}O^{4}$.

Das Wasser, mit welchem man den Bernsteinbalsam destillirt hat, gibt bei'm Verdunsten Krystalle von Bernsteinsäure, die man auch durch weingeistige Kalilösung aus Bernsteinpulver ausziehen kann, wie zuerst Unverdorben zeigte.

Berthelot und Buignet erhielten bei Destillation von 1 Kilogramm feingepulverten Bernstein mit einer Lösung von 250 Grammen KO,HO in 2,5 Kilogrammen Wasser gegen 3 Gramme Bernsteincampher, von höchst durchdringendem, lange haftenden Geruch und isomer mit Borneocampher $C^{20}H^{18}O^{2}$; er ist in Form einer ätherartigen Verbindung im Bernstein vorhanden. Anhaltend mit NO^{5} gekocht, gibt der Bernstein im Destillate einen mit dem gemeinen Campher isomeren Körper und im Retortenrückstande Bernsteinsäure (1 Loth derselben aus 12 Loth Bernstein).

Bei der trockenen Destillation liefert der Bernstein Wasser, Bernsteinsäure, brenzliches Bernsteinöl und einen geschmolzenen Rückstand von Bernsteincolophonium, das sich in Terpenthinöl und in fetten Oelen auflöst, was der Bernstein nicht thut. Weiter erhitzt, zerlegt sich das Colophonium Succini in brenzliche Oele, gelbe wachsartige Substanzen und Kohle. Aus dem gelben wachsartigen Gemenge zieht Alkohol eine weisse Substanz aus (worin 95,3 Proc. C und 5,5 Proc. H), die bei 160° C. schmilzt, bei 300° C. siedet und concentrirte HO,SO^3 blau färbt (Succisteren oder Idrialin). Es bleibt eine gelbe Substanz zurück, dem Chrysen Laurent's gleichend (mit 94,4 Proc. C und 5,8 Proc. H), die erst bei 240° C. schmilzt (Pelletier und Walter).

Bernsteinöl. Oleum Succini.

Wird bei Bereitung der Bernsteinsäure durch trockne Destillation des Bernsteins als Nebenprodukt gewonnen.

Marsson erhielt aus 6 Pfunden Bernstein 3,5 Pfund Bernsteincolophonium, 6 Unzen rectificirtes Bernsteinöl, 3,5 Unzen Bernsteinsäure und ein saures Wasser, welches Capronsäure, Valeriansäure, Buttersäure, Propionsäure und Essigsäure gelöst enthielt. Das spec. Gewicht des rohen bräunlich gefärbten Oeles fand er = 0,922 bei 15° C. Rectificirt gibt es als erste Fraction ein fast farbloses Oel $C^{20}H^{16}$ mit 0,840 spec. Gew. bei 15° C. (Marsson). Dieselbe Zusammensetzung fanden Pelletier und Walter für das gereinigte Bernsteinöl.

Zeller fand das spec. Gew. des rectificirten, dünnflüssigen, blassgelblichen, selbstbereiteten Bernsteinöls = 0,883 bei mittler Temperatur.

Das rohe Bernsteinöl ist dickflüssig, braun, mit grünlichem Schiller und enthält noch Brandharz und Bernsteinsäure gelöst.

Der Geruch des Bernsteinöls ist eigenthümlich, unangenehm bituminös, der Geschmack brenzlich ätherisch und scharf. Frisch nur schwach gelblich, färbt sich das Oel am Lichte immer dunkler.

Prüfung des Bernsteinöls. Aechtes Bernsteinöl löst sich schon in 2 Theilen Weingeist von 0,80 spec. Gew., Steinöl-haltiges braucht davon bis 20 Th. Nach Flückiger erkennt man einen Terpenthinölgehalt an der Fähigkeit, Terpin zu bilden, wenn man solches verdächtiges Bernsteinöl mit seinem halben Volumen einer Mischung aus 1 Th. Weingeist, 2 Th. NO^5 und 2 Th. Wasser versetzt.

Anwendung des Bernsteinöls. Aeusserlich und innerlich. Aqua Luciae, Eau de Luce, ist eine Mischung aus 1 Theil Bernsteinöl, 24 Theilen Alkohol und 96 Theilen Aetzammoniakflüssigkeit. Auch zu Liq. Ammonii succinici kommt es als Ingredienz.

Künstlicher Bisam, Moschus artificialis, wird durch vorsichtiges Mischen von 1 Theil rectificirten Bernsteinöl mit 3 Theilen rauchender Salpetersäure bereitet, wobei jede Erwärmung vermieden werden muss. Das gebildete Harz wird durch Waschen mit Wasser von Säure befreit. Es besitzt starken Moschusgeruch, ist weich, orangefarben bis rothbraun, leicht löslich in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen. Die Lösungen reagiren sauer und werden mit Wasser milchig. Eine Lösung des Harzes in 8 Theilen Weingeist ist die künstliche Moschustinctur.

Asphalt.

Asphaltum, Judenpech, Bitumen judaicum, Jew's Pitch.

Ueber Vorkommen, physikalische Eigenschaften und Anwendung siehe Bd. I. S. 23.

Am berühmtesten ist dessen Vorkommen am todten Meere, woher es bereits die alten Aegypter holten. Glänzend schwarz. Spec. Gew. 1,13—1,21. Schmilzt bei etwa 100° C. Löslich in Steinöl. Asphalt von Pechelbronn im Elsass enthält nach Boussingault ein im absoluten Alkohol lösliches gelbes Harz in kleiner Menge. Mit Wasser destillirt, gibt dieser Bergtheer ein flüchtiges Oel = $C^{40}H^{32}$, das Petrolen, von 0,891 spec. Gew. und 280° C. Siedepunkt.

Das vom Oel befreite, in Alkohol unlösliche Harz, das Asphalten $C^{40}H^{32}O^{6}$ gleicht dem in Alkohol unlöslichen Harze des gewöhnlichen Asphalts.

Völkel untersuchte den Asphaltstein des Val de Travers (Canton Neuenburg). Alkohol löste daraus nur wenig, wobei er sich gelb färbte, Aether löste das Asphalten leicht mit brauner Färbung. Bei der trockenen Destillation des Asphaltsteins, erhielt er ein braungelbes Oel von Mineraltheergeruch, das rectificirt gelblich wurde. Mit Kalilauge behandelt und rectificirt, lieferte es Fractionen von Oelen, deren spec. Gew. zwischen 0,817 und 0,868 bei 15° C., deren Siedepunkt zwischen 90°—250° C. schwankte, der Kohlenstoffgehalt zwischen 87,4 und 87,6, der Wasserstoffgehalt zwischen 11,7 und 11,6 Procent. Nach Behandlung mit HO,SO^{3} und Aetzkali mit Wasser destillirt, wurden die Oele farblos und angenehm riechend, zeigten 0,784 bis 0,867 spec. Gew. bei 15° C., einen Siedepunkt zwischen 90° und 250° C. und eine Zusammensetzung = $n(C^{6}H^{5})$.

Zeller fand das käufliche Ol. Asphalti dünnflüssig, gelblich, neutral, von 0,864 bis 0,920 spec. Gew.; es bräunte sich bei'm Aufbewahren.

Dammar. Resina Dammara.

Dammar ist der allgemeine indische Name für Harz; speciell bezeichnet man damit das Harz der Knorrentanne, Dammara orientalis und australis (ostindischer und neuseeländischer Dammar); das brasilianische stammt von Araucaria brasiliana. Das Dammar ist blassgelblich, blassgrünlich, zuweilen röthlich bis wasserhell, von glasigem Bruch, leicht schmelzbar, leicht löslich in siedendem Weingeist. Riecht terpenthinartig bei'm Erhitzen.

Nach A. B. Dulk zieht schwacher Weingeist 36 Procent Dammarylsäurehydrat = $2HO, C^{90}H^{72}O^{6}$, aus dem Dammar, absoluter Alkohol 43 Proc. Dammarylsäureanhydrid = $C^{90}H^{72}O^{6}$ und Aether 13 Proc. Dammaryl = $C^{90}H^{72}$. Dammarylsäurehydrat schmilzt bei 56° C., das Anhydrid bei 60° C., das Dammaryl bei 190° C., die 8 Proc. Unlösliches hält Dulk für Dammarylhydrat $C^{90}H^{72}, HO$. Der Dammar dient zu Firnissen und Lacken.

Sandarac. Resina Sandarac.

Von Callitris quadrivalvis Vent. (Thuja articulata Desf.) Harte, brüchige, auf dem Bruche glasglänzende, blassgelbe Thränen, erwärmt von Wachholdergeruch. Geschmacklos, zersplittern bei'm Kauen, ohne zu erweichen. Spec. Gew. 1,05—1,09. Schmelzen leicht. Vollständig und leicht in Weingeist löslich. Unverdorben schied daraus drei Harze; Johnston fand für das Alphaharz die Formel $C^{40}H^{30}O^{4} + HO$, für das Betaharz $C^{40}H^{30}O^{5} + HO$ und für das Gammaharz $C^{40}H^{30}O^{6}$.

Der Sandarac dient zu Räucherungen, als Zusatz zu Pflastern, Salben, Firnissen und als Radirpulver.

Mastix. Resina Mastiche.

Von Pistacia Lentiscus im nördlichen Afrika, Südeuropa, auf den griechischen Inseln, namentlich auf Chios. Weisse bis gelblichweisse, rundliche bis längliche Thränen von Erbsengrösse, hart, spröde, auf dem Bruche glänzend. Spec. Gew. 1,074. Fast geruchlos, bei'm Erhitzen von angenehmem Geruch, leicht schmelzend. Das in kaltem Alkohol lösliche Alphaharz = $C^{40}H^{30}O^{4}$ und das darin unlösliche Betaharz (das Masticin) = $C^{40}H^{30}O^{2}$.

Anwendung. Im Orient als Kauharz; bei uns jetzt nur zu Spiritus Mastiches compositus (Spiritus matricalis). Caspar Neumann sagt (in seiner Chymia medica 1752) über den Mastix: „Im Brandenburgischen Dispensatorio kommt er zu hundert und eilferlei innerlichen und äusserlichen Medicamenten. Da der Mastix gar öfters mit sauberem Sandarac verfälscht wird, so ist doch solcher Sandarac gar leicht durch das Kauen zwischen den Zähnen auszufinden, weil seine Körner leicht zerspringen, sich zerbeissen und zerbröckeln lassen, die Mastixkörner hingegen, da sie von viel zäherer Textur, beständig zusammenhangen und sich bloss kneten lassen."

Elemi. Resina Elemi.

Man kennt westindisches, brasilianisches, ostindisches, bengalisches, Manilla- und afrikanisches Elemi.

1) Westindisches Elemi, E. von Yucatan, soll nach De Candolle von Icica heptaphylla Aubl. (Amyris ambrosiaca Willd.), nach Valmont und Wright von Bursera gummifera Jacquin, nach Anderen von Amyris Plumieri Dec. (Amyris elemifera Linn.) stammen. Nach Pharm. bor. ed. VII. ist die Stammpflanze desselben noch unbekannt. Das einzig officinelle Elemi.

Es erscheint frisch ziemlich weich, wird aber mit der Zeit hart und bildet dann dunkelcitronengelbe, stellenweise grünlichgelbe Stücken. Riecht wie ein Gemisch aus Dill, Fenchel und Terpenthin (Hannövr. Pharm. 1861), schmeckt balsamisch bitter, ist leicht schmelzbar und völlig löslich in Weingeist. Enthält nach Bonastre 12,5 Proc. ätherisches Oel $C^{20}H^{16}$ (siehe Seite 390); 24,0 Proc. Amyrin, d. i. eines krystallisirbaren, in Alkalien unlöslichen Harzes, das nur in siedendem Weingeist sich löst; 60,0 Proc. eines in Weingeist leicht löslichen, amorphen, sauren Harzes, 2,0 Proc. bitteren Extractivstoffes und unbestimmte Mengen einer sublimirbaren, in farblosen Blättchen krystallisirenden Substanz von saurer Reaction und süsslichem Geschmack.

Das amorphe, saure Elemiharz ist nach H. Rose = $C^{40}H^{36}O^{4}$, das kryst. Amyrin nach demselben = $C^{40}H^{32}O^{2}$, nach Marchand und Hess = $C^{40}H^{33}O$ oder $C^{80}H^{66}O^{2}$, also gleich zusammengesetzt mit dem von Laurent analysirten kryst. Animeharze und dem von Dumas untersuchten Harze aus der Wurzel des Theerbaums (arbol a brea, l'arbre à brai).

Bei'm Verdunsten der weingeistigen Lösung bleibt das Amyrin wasserhaltig und amorph zurück.

Baup fand noch ein zweites kryst. Harz in dem Elemi, das Elemin. Es kryst. in 6seitigen Prismen, schmilzt bei 200° C. und löst sich in 20 Theilen Weingeist von 88 Vol. Proc.

2) Brasilianisches Elemi, von Icica Icicariba Dec. Terpenthinartig weich, gelblichweiss, von starkem fenchelartigen Geruch; mit der Zeit zu blassgelben Massen erhärtend.

3) Ostindisches Elemi. Nach Pereira von Canarium zephyricum auf den Molucken, nach Anderen von Amyris ceylanica Retz. Weisslich- bis grünlichgelb, zähe, von starkem Geruch, mit der Zeit hart und spröde. In Palmblätter gewickelt. Nach der Hannövr. Pharm. 1861 neben dem Elemi von Yucatan officinell.

4) Bengalisches Elemi, von Amyris Agallocha Roxburg. Fast farblos, glasklar, zu kreideweisser Masse erhärtend. In Bambusrohr eingeschlossen, das erhärtete stab- und rindenförmig.

5) Manilla-Elemi. Blasscitronengelb bis grünlich, von starkem Geruch.

6) Afrikanisches Elemi, angeblich von Elaeagnus hortensis; bildet mastixähnliche Körner von Storaxgeruch und scharfem Geschmack.

Tacamahaca. Resina Tacamahaca.

Man kennt westindisches, ostindisches und solches von Bourbon.

1) Westindisches, von Amyris tomentosa Sprengel (Elaphrium tomentosum Jacquin, Fagara octandra L.). Erbsen- bis nussgrosse, gelbe bis hellbraunrothe, auf frischem Bruch orangefarbene Stücken, leicht zu blassgelbem Pulver zerreiblich, von harzig balsamischem, nicht gerade angenehmen Geruch und scharf balsamischem, bitteren Geschmack. Leicht schmelzbar, völlig löslich in Weingeist.

2) Ostindisches. Von Calophyllum Inophyllum. Gelbliche bis orangefarbige, klebende Masse, von Ambra- und Lavendelgeruch und aromatisch bitterem Geschmack. Mit Rohrblättern bedeckt in Kürbisschalen.

3) Tacamahaca von Bourbon oder Marienbalsam. Von Calophyllum Calaba oder Calophyllum Tacamahaca. Terpenthinartig, dunkelbraungrün, von Geruch nach Foenum graecum.

Chem. Untersuchungen des Tacamahacs fehlen zur Zeit noch.

Anime. Resina Anime.

Man kennt west- und ostindische Anime.

1) Westindische oder amerikanische Anime. Stammt von dem auch in Brasilien wachsenden Locustbaume, Hymenäa Courbaril, von welchem auch gewisse Copalsorten abgeleitet werden. Die Anime verhält sich zum Copal, wie das Fichtenharz zum Bernstein: Anime und Fichtenharz sind leicht löslich, Copal und Bernstein sind unlöslich oder sehr schwer löslich in Weingeist.

Blassgelbe Körner von Haselnussgrösse, leicht zerbrechlich, auf dem Bruche glasig bis porzellanartig, erwärmt von Weihrauchgeruch. Bei'm Kauen wie Mastix erweichend. In weingeistiger Lösung von brennend bitterlichem Geschmack, wie Campher. Mit Wasser destillirt, gibt diese Anime nur 0,2 Proc. ätherisches Oel von brennendem Geschmack. Kalter Alkohol löst die Anime unvollständig; das hinterbleibende Harz löst sich in siedendem Alkohol und

krystallisirt farblos aus demselben; es besitzt nach Laurent die Formel $C^{40}H^{33}O$ oder $C^{80}H^{66}O^2$, wie das Amyrin des westindischen Elemi.

2) Ostindische Anime (Sondroos) ist röthlichgelb, riecht nach Dill und Fenchel. Eigentlich ein Erzeugniss Afrika's, wird sie erst nach Bombay und von da nach Europa gebracht.

Copal.

Ein gleich dem Bernstein durch tellurische Einflüsse verändertes, farbloses, gelbes bis bräunliches Harz aus Hymenaeen und verwandten Bäumen (von Martius). An der Küste von Guinea findet man den Copal im Sande, an den Ufern der Flüsse. Perrottet sah die Spalten und Risse der Hymenaea verrucosa auf der Insel Bourbon mit Copal erfüllt. Man unterscheidet:

ostafrikanischen (Copal von Zanguebar, Madagascar, Mozambique),
westafrikanischen (Copal von Guinea, Sierra Leone, Kongo, Angola, Benguela),
westindischen, brasilianischen (Jatobaharz),
Manilla-, australischen und californischen Copal.

Die edelste und theuerste Sorte ist:

1) Der Copal von Zanguebar. Er wird von den Eingeborenen aus der Erde gegraben. Da man ihn über Ostindien (Bombay) nach Europa führte, so erhielt er den Namen ostindischer oder Bombay-Copal. Eine Wäscherei desselben in Nordamerika zu Salem bringt den geschätzten Salemcopal in den Handel. Die härteste Copalsorte, welche den dauerhaftesten Lack liefert. Roh bildet er scheibenförmige Stücke von Erbsen- bis Handgrösse mit festaufliegender braunrother Sandschicht bedeckt. Durch Waschen mit geeigneten Flüssigkeiten wird diese Schmutzschicht entfernt und es tritt die charakteristische granulirte Oberfläche, die sogenannte Gänsehaut hervor: jedes Stück ist vollkommen punktirt und mit stecknadelkopfgrossen Wärzchen völlig besetzt.

Durch das in Ostindien übliche Schälen des Copals mit dem Messer wird diese Gänsehaut fast ganz beseitigt. Die Farbe geht vom fast farblosen Blassgelb bis zum dunkeln Braunroth; sämmtliche Stücke sind völlig klar und durchsichtig, der Bruch ist glasartig, die Härte die des Bernsteins. Er lässt sich nicht schneiden, ohne zu splittern.

2) Copal von Sierra Leone in Kugeln und grossen Tropfen, völlig klar (Glascopal) und in flachen muschelförmigen Stücken.

3) Copal von Benguela, muschelförmig, hellgelb wie Madeira.

4) Copal von Angola, meist kugelig, mit starker rother Kruste, gereinigt röthlich goldgelb, mit Gänsehaut; weicher als Zanguebarcopal.

Diese 4 Sorten gelten im Handel als harter Copal, zu denen auch noch der von der Westküste Afrika's stammende See- oder Kieselcopal zählt, bohnengrosse, flache, runde und ovale Stücken.

Den Uebergang zu den weicheren Sorten bilden:

5) Der Copal von Accra, im Geruch dem Copaivabalsam, in Form und Farbe dem Benguelacopal ähnlich und

6) Copal von Benin, kugelig, braunroth, blasig, wasserhaltig und trübe.

Die weichen Copalsorten stammen von Afrika's Westküste, aus Westindien, Brasilien und Mittelamerika. Der Kugelcopal von Loanda

wird in Menge exportirt. Bedarf keiner grossen Hitze zum Schmelzen und liefert sehr helle Lacke. Australien (Neuseeland) liefert den Kowrie-(Kaurie)-Copal, Manilla harten und weichen Copal; die geringste Sorte liefert Californien. (Worlee, im Arch. Pharm. März 1864).

Unverdorben schied aus afrikanischem Copal 5 verschiedene Harze, die sich durch ungleiche Löslichkeit in Weingeist von verschiedener Stärke und in kalihaltigem Alkohol von einander unterscheiden. Berzelius bezeichnete sie dann mit den Namen α-, β-, γ-, δ- und ε-Harz des Copals.

Nach Filhol haben das α- und β-Harz des ostindischen Copals die Formel $C^{40}H^{32}O^{6} = HO,C^{40}H^{31}O^{5}$. Die CuO-Verbindung des α-Harzes ist grünblau, unlöslich in Alkohol, die des β-Harzes grün und in Weingeist löslich. Dem γ-Harz ertheilte Filhol die Formel $C^{40}H^{31}O^{3}$ und dem ε-Harze die Formel $C^{40}H^{31}O^{2}$. Er bestätigte Unverdorbens Beobachtung, dass die in Alkohol schwerer löslichen Copalharze durch Sauerstoffabsorption in Harze übergehen, die sich leicht in Weingeist lösen.

So zeigte Copal von Calcutta 80,7 Proc. C, 10,5 Proc. H und 8,8 Proc. O; als derselbe gepulvert einen Monat lang an einem warmen Orte der Luft ausgesetzt worden war, enthielt er nur noch 71,3 Proc. C und 9,2 Proc. H, aber sein O-gehalt war auf 19,5 Proc. gestiegen.

Schibler fand im afrikanischen Copal C = 79,6, H = 10,3 und O = 10,1 Proc. und im Manillacopal C = 79,3, H = 10,3 und O = 10,4 Proc. Bei der trockenen Destillation beider Copalsorten erhielt er brenzliche Oele, deren Hauptbestandtheil ein dem Ol. Succini ähnliches Oel war, welches die Formel $C^{20}H^{16}$, das spec. Gew. 0,951 bei 10° C. und einen Siedepunkt zwischen 160° und 165° C. zeigte. Die über 165° C. siedenden Oele waren sauerstoffhaltig.

Copalfirniss. Nach Gieseke zerstösst man zur Gewinnung desselben ostindischen Copal in erbsengrosse Stücken, durchfeuchtet diese mit Terpenthinöl und erhitzt sie im Steinzeug- oder Metallgefäss über gelindem Feuer unter beständigem Umrühren, bis sie völlig geschmolzen sind. Dann fügt man 1/3 vom Gewicht des Copals stark erhitzten Leinölfirniss unter fleissigem Rühren hinzu und zuletzt noch die 1 3/4 bis 2 fache Menge des Copals Terpenthinöl.

Guajacharz. Guajacum.

Resina Guajaci. Resine de Gaïac. Resina of Guajacum.

Dieses Harz stammt von einem Baume der Familie der Zygophylleen, Guajacum officinale, der auf Jamaika, St. Domingo und St. Thomas wächst und dessen Holz (Franzosenholz), Rinde und Harz officinell sind. Man unterscheidet davon:

1) Guajac in Thränen, das von freien Stücken austretende Harz, in kugeligen oder länglichrunden Stücken von Nussgrösse, gelblich-, grünlich-, bis röthlichbraun und grünlichgrau bestäubt. Hart, sehr spröde, auf dem Bruche glasglänzend. Spec. Gew. = 1,205 bis 1,228 (Martius). Bei'm Erhitzen einen vanilleartigen Geruch verbreitend; die Dämpfe reitzen zum Husten. Von süsslich bitterem, hintennach scharfen und kratzenden Geschmack.

2) Guajac in Massen, aus dem Holze durch einen Schwelungsprozess, aus den Spähnen und dem Sägemehl desselben durch Auskochen mit Salzwasser erhalten. Unförmliche Stücken, auf dem Bruche braun bis bläulichgrün, aussen dunkelbraun; das Pulver grünlichweiss.

Durch Weingeist wird dem Holze das Harz ebenfalls entzogen. Fügt man zu der gelbbraunen Tinctur Eisenchlorid tropfenweise, dann rasch viel Wasser hinzu, so fällt das Harz mit blauer Farbe nieder.

Das Guajacharz enthält nach Hadelich (Zeitschr. f. d. ges. Naturwissenschaften, Mai- und Juniheft 1862):

70,35 Proc. einer amorphen Harzsäure, der Guajaconsäure = $C^{38}H^{20}O^{10}$ (Hadelich);

10,50 Proc. einer krystallisirbaren Säure, der Guajacharzsäure = $C^{40}H^{26}O^{8}$ (Hlasiwetz);

9,76 Proc. des indifferenten Guajacharzes, dem Betaguajacharz = $C^{40}H^{20}O^{12}$ (Hadelich);

2,33 Proc. der Thierry'schen Guajacylsäure $C^{12}H^{8}O^{6}$, nebst einem harzigen blassgelben, in quadratischen Oktaëdern kryst. stickstoffhaltigen Farbstoff, der sich durch HO,SO^{3} azurblau färbt (Pelletier und Hadelich);

3,70 Proc. Gummi;

0,79 Proc. Aschenbestandtheile und das an 100 Fehlende beigemengte Holztheile.

Ausserdem ½ Proc. Stickstoff.

Die **Guajacharzsäure** = $C^{40}H^{26}O^{8}$ (nach Hlasiwetz und von Gilm) wird durch Einwirkung einer weingeistigen Aetzkalilösung auf eine weingeistige Guajacharzlösung und Zersetzung des erhaltenen kryst. guajacharzsauren Kalis durch Salzsäure gewonnen.

Sie bildet farblose, warzig gruppirte Nadeln oder perlglänzende Blättchen, löslich in Alkohol, Aether, warmer Essigsäure und verdünnter Kalilauge, unlöslich in Ammoniakflüssigkeit. Sie schmelzen zwischen 75° und 80° C. und erstarren wieder krystallinisch. Ueber den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, dann abgekühlt, erstarrt die Masse amorph. Eine alkoholische Lösung derselben färbt sich durch $Fe^{2}Cl^{3}$ grasgrün. In HO,SO^{3} löst sie sich mit Purpurfarbe. Das neutrale Kalisalz = $2KO,C^{40}H^{24}O^{6} + 4HO$ bildet feine Schuppen; das saure Salz = $KO,C^{40}H^{25}O^{7} + 2HO$ entsteht beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung des neutralen Salzes und fällt bei'm Abkühlen krystallinisch nieder, während freies Kali in Lösung bleibt. Die Salze der Guajacharzsäure mit BaO, PbO, CuO, HgO und AgO sind unlösliche und amorphe Niederschläge.

Das Silbersalz wird am Lichte schnell graubraun und in der Wärme schnell reducirt. Aus einer KO-lösung der Guajacharzsäure fällt Salmiak die letztere. In $C^{2}S^{4}$ gelöst und Brom zugetröpfelt, entsteht farblose $C^{40}H^{22}Br^{4}O^{6}$,

wobei sich die Mischung roth, blau, violett, dann braun färbt. Der trocknen Destillation unterworfen, liefert die Guajacharzsäure brenzlich-öliges Guajacol $= C^{14}H^8O^4$ und Krystalle von Pyroguajacin $C^{38}H^{22}O^6$ (siehe S. 336).

Die Guajaconsäure $= C^{38}H^{20}O^{10}$ und das Betaguajacharz $= C^{40}H^{20}O^{12}$ bleiben in den Mutterlaugen von der Gewinnung der Guajacharzsäure zurück.

Die **Guajaconsäure** löst sich in Alkohol, Aether und Essigsäure, ist amorph, harzartig, hellbräunlich und gibt weissliches Pulver, ohne Geruch und Geschmack. Schmilzt zwischen 95° und 100° C. Linksdrehend. Zersetzt sich in der Hitze und liefert ölige Destillate. Löslich mit kirschrother Farbe in conc. HO,SO^3. Ihr Bleisalz $= 2PbO,C^{38}H^{20}O^{10}$.

Das **Betaguajacharz** ist unlöslich in Aether und Essigsäure, amorph und schmilzt bei 200° C. Löst sich in HO,SO^3 mit violetter Farbe. Oxydirende Mittel färben es grün.

Guajacylsäure. Formel $= C^{12}H^8O^6 = HO,C^{12}H^7O^5$ (Deville und Pelletier). Aeq. = 128.

Thierry fand dieselbe in der bei'm Abdestilliren des Weingeists von der alkoholischen Guajaclösung bleibenden, vom Harz getrennten Flüssigkeit. Sie bildet farblose Nadeln, löslich in Wasser, Weingeist und Aether und ist unzersetzt sublimirbar. Mit Kalk erhitzt, liefert sie C^2O^4 und ätherisch-öliges Guajacen $C^{10}H^8O^2$.

Mit Wasser destillirt, gibt das Guajacharz kein ätherisches Oel. Wird aber die weingeistige Lösung des Harzes in kaltes Wasser gegossen, so besitzt die von den Harzflocken abfiltrirte Flüssigkeit im hohen Grade den angenehmen Geruch des Guajacs, färbt sich mit Ammoniak sogleich tiefbraun und wird nach Säurezusatz wieder farblos.

Wird die Guajacharzsäure oder das rohe Guajacharz mit Kalihydrat und wenig Wasser erhitzt, so entsteht Protocatechusäure $C^{14}H^6O^8 + 2HO$. Diese wird mit Eisenchlorid dunkelblaugrün und ihre Salze färben sich mit Eisenvitriol violett. Neben derselben entsteht eine Säure $= C^{18}H^{10}O^6$, die mit Alkali versetzt sich an der Luft smaragdgrün färbt, mit Fe^2Cl^3 olivengrün und nach Zusatz von NaO,CO^2 violettroth wird (Hlasiwetz und Barth 1864).

Anwendung. Das Guajacharz wird innerlich in Form von Pulver oder Tinctur, oder als Guajacseife, Sapo guajacinus, gegeben. Letztere erhält man durch Eindampfen einer alkalischen Guajaclösung bis zur Pillenmassenconsistenz als eine olivenbraune Masse von kratzendem und scharf alkalischen Geschmack, löslich in Wasser und Weingeist.

Resina Carannae. Ein dem Guajacharz ähnliches, dunkelbraunes Harz, von Bursera gummifera und Amyris Caranna in Westindien stammend. Riecht dem Gummi-Resina Ammoniacum ähnlich, schmeckt bitterlich harzig und gibt mit Wasser destillirt eine kleine Menge rothen ätherischen Oeles. Wurde früher als Räuchermittel bei Gicht gebraucht.

Epheuharz, von Hedera Helix im südlichen Europa gesammelt. Gelbbraune, granatrothe bis rothbraune Masse, nur theilweise löslich in Weingeist. Erwärmt von balsamischem Geruch; von schwach bitterem Geschmack.

Ladanum.

Ueber die Gewinnungsweise desselben lesen wir im Dioscorides:

„Est et alterum cisti genus, quod ab aliquibus ledon appellatur, frutex simili modo ut cistus nascens, sed longiora ac nigriora folia habet, quae in vere pinguitudines quasdam contrahunt. Fit autem ex ipso id quod ladanum appellatur. Nam caprae et hirci folia ipsius depascentes, pinguitudinem palàm barbis excipiunt, quae etiam foemoribus adhaeret, eo quod sit viscosa. Hanc ablatam excolant et in massas efformatam reponunt.

Quidam etiam funiculos per frutices trahunt et adhaerentem ipsis pinguetudinem ita derasam efformant.

Optimum est ladanum, quod odoratum est, subviride, facile mollescens, pingue, non particeps arenae, nec friabile, sed resinosum. Tale autem est id quod in Cypro nascitur. Nam Arabicum et Libycum vilius est.“

Landerer berichtet, dass die Gewinnung des Ladanum noch jetzt ebenso geschehe, wie vor 2000 Jahren.

Die Stammpflanzen des Ladanum sind Cistus creticus, C. cyprius, C. Ledon, C. laurifolius etc.

Das Ladanum ist rothbraun, weich und klebend, allmälig erhärtend, von sehr angenehmem, ambraähnlichen Geruch und balsamisch bitterem Geschmack. Das gereinigte Harz hat nach Johnston die Formel $C^{40}H^{33}O^{7}$.

Das Ladanum wird zu Räucherpulver gebraucht.

Ein Kunstprodukt, in spiralig gewundenen Kuchen, reich an eisenhaltigem Sand, ist verwerflich.

Drachenblut. Sanguis Draconis.

Unter diesem Namen kommen im Handel mehre rothe Harze vor:

1) Ostindisches oder orientalisches Drachenblut.

Aus den Früchten von Calamus Draco, einer in Hinterindien und auf den Molucken heimischen Palme. Die eikugligen, bis 1 Zoll dicken Früchte derselben sind mit rückwärtsstehenden Schuppen besetzt, unter denen das Harz hervordringt. Allem ostindischen Drachenblute sind solche Schuppen noch beigemengt. Man unterscheidet:

a. Drachenblut in Körnern,
b. solches in Kuchen (in Blätter eingeschlagen),
c. Drachenblut in Stangen (in Palmblätter gewickelt und mit Stuhlrohrstreifen, den gespaltenen Stämmen von Calamus petraeus, rudentum etc. umschnürt),
d. Drachenblut in Massen (gewöhnlich durch Schuppen sehr verunreinigt).

Je feuriger der rothe Strich des Drachenbluts auf Papier erscheint, um so besser ist es. Ammoniak fällt die alkoholische Lösung desselben. (Guibourt).

2) Westindisches oder amerikanisches Drachenblut. Sanguis Draconis de Carthagena.

Aus der verletzten Rinde von Pterocarpus Draco L., einer Papilionacee, fliessend. Braune, rothbestäubte Stücken oder in Blätter geschlagene, mit Cissusranken umwundene Stangen. Ammoniak fällt die alkoholische Lösung nicht (Guibourt).

3) Canarisches Drachenblut. Sanguis Draconis in massis verus.

Von Dracaena Draco, einer Asparagee. Nach Berg dringt aus den abgeschnittenen Blättern ein braunrothes Harz hervor.

Das ächte ostindische Drachenblut ist dunkelrothbraun, fast schwarz, undurchsichtig und als Pulver schön roth. Es ist spröde, ohne Geruch und Geschmack; bei'm Erwärmen riecht es schwach storaxartig.

Das in Alkohol und Aether lösliche Harz des Drachenbluts enthält nach Johnston 74,0 bis 74,25 Proc. C, 6,5 bis 6,7 Proc. H und 19,3 Proc. O. Anstatt der von Johnston aufgestellten Formel $C^{40}H^{21}O^{8}$, lässt sich mit mehr Wahrscheinlichkeit die Formel $C^{42}H^{24}O^{8}$ aufstellen, welche wenigstens zu den Zersetzungsprodukten des Drachenbluts bei der trockenen Destillation (Benzoësäure $C^{14}H^{6}O^{4}$, Toluol $C^{14}H^{8}$ und Metastyrol $C^{16}H^{8}$) in einfacher Beziehung steht. Mit Salpetersäure liefert das Drachenblut Nitrobenzoësäure und Oxalsäure; mit Kalihydrat geschmolzen, nach Hlasiwetz, Phloroglycin $C^{12}H^{6}O^{6}$, Protocatechusäure $C^{14}H^{6}O^{8}$, Benzoësäure, Paraoxybenzoësäure $C^{14}H^{6}O^{6}$ und und andere Produkte.

Anwendung. Zum Rothfärben der Pulver, Firnisse, Lacke, Polirmittel, des Marmors etc.

Prüfung. Das ächte Drachenblut schmilzt schnell und entflammt; Wasser ist ohne Wirkung darauf, Weingeist muss es auflösen. Kino, mit dem es etwa verwechselt werden könnte, schmeckt stadringirend; Drachenblut ist geschmacklos.

b) Balsamische Gummiharze und Schleimharze.

Eingetrocknete Milchsäfte mit Gehalt an ätherischem Oel, Harz und Gummi oder Schleim.

Weihrauch. Olibanum seu Thus.

Gummi-Resina Olibanum.

Man unterscheidet:

1) Arabischen oder afrikanischen Weihrauch, wohl von Boswellia floribunda Royle (Ploeslea floribunda Endl., oder Boswellia papyrifera Hochstetter), von der Sommaliküste Ostafrika's stammend.

Auch Boswellia glabra liefert Weihrauch.

Gelbe oder röthliche Thränen, von campherartigem Geschmack.

2) Ostindischen Weihrauch, von Boswellia serrata seu thurifera; vorzugsweise im Handel. Gelbliche, röthliche bis bräunliche, thränenförmige Körner. Auf dem Bruch matt bis wachsglänzend, zu weissem Pulver zerreiblich. Von angenehm balsamischem Geruch und aromatischem, bitteren und etwas scharfen Geschmack.

„Wenn man ihn ein Weilchen kauet, so macht er den Speichel weiss, da Olibanum eine Resina gummosa, mit einigen Partibus oleosis und unreinen Quisquilien ist“ (Caspar Neumann).

3) Waldrauch, ein Gemenge von Fichtenharztheilchen und Erde, das in Steiermark und Tyrol gesammelt wird.

Bestandtheile des ostindischen Weihrauchs: Harz (gegen 56 Proc.), Bassorin, Gummi (25—30 Proc.) und ätherisches Oel (gegen 5 Procent).

Das Olibanumöl wurde S. 390 schon beschrieben. Dem Weihrauchharzen werden von Johnston die Formeln $C^{40}H^{32}O^{4}$ und $C^{40}H^{32}O^{6}$ beigelegt.

Anwendung. Zu Räucherungen in der Medicin und bei'm Gottesdienst in den katholischen, am meisten in den griechisch-katholischen Kirchen. Der Waldrauch diente sonst zu abergläubischen Räucherungen der Viehställe.

Myrrhe. Gummi-Resina Myrrha.

Ein Gemenge von Myrrhenharz = $C^{20}H^{14}O^{4}$ oder $C^{40}H^{28}O^{8}$, Myrrhenöl (Myrrhol) = $C^{20}H^{14}O^{2}$ oder $C^{40}H^{28}O^{4}$ und Gummi. Siehe das Nähere S. 389. Ebenso über Bdellium (S. 390). Aechte Myrrhe ist schön rothbraun, fettglänzend, gibt ein braungelbes Pulver, riecht angenehm balsamisch und schmeckt ge-

würzhaft bitter. Der alkoholische Auszug oder das eingetrocknete Harz desselben wird durch rauchende Salpetersäure violett gefärbt. (Bdellium ist dunkler, fast schwarzbraun, schwächer an Geruch und schmeckt mehr scharf bitter.)

Anwendung. Als Pulver, Tinctur und Extract innerlich.

Galbanum. Gummi-Resina Galbanum.

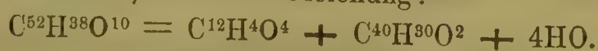
Stammt nach Buhse von Ferula erubescens Aucher-Eloy, einer in 4000—8000 Fuss Höhe im westpersischen Gebirge Demavend wachsenden Umbellifere.

a) Galbanum in Körnern. Erbsen- bis nussgrosse, zusammengebackene, gelbliche, röthlich- oder grünlich schillernde Körner von durchdringendem, eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch und kratzend bitterem Geschmack. Anfangs weich und klebend, mit der Zeit aber erhärtend. Mit Wasser zerrieben liefert das Gallanum eine weisse Milch.

b) Galbanum in Massen. Gelblich, grünlich bis braun, klebend, mit mandelartigen, weisslichen Körnern durchsetzt. Stärker riechend als das vorige, aber auch unreiner als jenes.

Bestandtheile. Harz (gegen 67 Procent), ätherisches Oel (3—7 Proc.) und Gummi (gegen 20 Proc.).

Nach Mössmer und Hlasiwetz ist das Harz nach der Formel $C^{52}H^{38}O^{10}$ zusammengesetzt. Nach dem Abdestilliren des ätherischen Galbanumöls $= C^{20}H^{16}$ (vergl. S. 389) mit Wasser, bleiben die gummösen, schleimigen und extractiven Bestandtheile, darunter auch propionessigsaure Salze im Wasser gelöst, während das Harz sich abscheidet. Mit Kalkmilch gekocht, löst es sich auf; das dunkelgelb gefärbte Filtrat gibt mit Salzsäure angesäuert das Harz in weisslichgelben Flocken, die sich in gewöhnlichem Aether völlig, im absoluten Aether nicht ganz lösen. Bei'm Abdunsten der goldgelben Lösung bleibt das Galbanumharz als honiggelbe, amorphe Masse zurück, die in Alkohol völlig löslich ist. Mit Kalihydrat geschmolzen liefert es Resorcin $= C^{12}H^{6}O^{4}$, Buttersäure und Oxalsäure (Hlasiwetz und Barth). Mit Salzsäure in alkoholischer Lösung bei 100° C. in zugeschmolzener Röhre erhitzt, gibt es Umbelliferon $C^{12}H^{4}O^{4}$, aber keinen Zucker. Bei der trocknen Destillation gibt es Umbelliferon und ein blaues ätherisches Oel $= C^{40}H^{30}O^{2}$, nach der Gleichung:



$$C^{52}H^{38}O^{10} = C^{12}H^{4}O^{4} + C^{40}H^{30}O^{2} + 4HO.$$

Das blaue Galbanumöl wurde schon 1751 von Caspar Neumann beobachtet und beschrieben. Nach Mössmer und Hlasiwetz siedet es bei 289° C., riecht und schmeckt schwach aromatisch, etwas kratzend und zuletzt stark bitter. Mit PO^{5}, destillirt, wird es zu gelblichem Oel mit bläulichem Schimmer, das bei 250° bis 253° C. siedet und die Formel $(C^{40}H^{29}O, C^{40}H^{29}O)$

besitzt. Mit Natrium rectificirt, liefert es ein farbloses Oel von schwachem Kräutergeruch, bei 254° C. siedend = $C^{40}H^{30}$ = $C^{40}H^{29},H$.

Anwendung des Galbanum. Innerlich und äusserlich; zu Pflastern.

Ammoniacum. Gummi-Resina Ammoniacum.

Dieses Gummiharz kam ursprünglich aus dem nordöstlichen Afrika, aus der Umgebung des Tempels des Jupiter Ammon; nach Lindley und Pereira stammte das Ammoniacon des Dioscorides von Ferula tingitana.

„Ammoniacum succus est ferulae in Libya ad Cyrenem nascendis. Eligendum est bono colore praeditum, non lignosum, nec lapidosum, granis thus referens, purum, densum, nullas sordes habens, castorei odore, gustu amarum. Nascitur in Libya ad Ammonis templum" (Dioscorides).

Das gegenwärtig officinelle Ammoniacum stammt nach Buhse von Dorema Aucheri Boiss., der Weschachdolde in Persien.

Handelssorten:

1) Ammoniacum in Körnern. Erbsen- bis wallnussgrosse Stücke, bläulichweiss, opalähnlich, wachsglänzend; an der Luft geht die Farbe in Gelb über. Hart, spröde, erweicht zwischen den Händen. Gibt mit Wasser eine weisse Milch. Riecht widrig, schmeckt widrig, scharf und bitter. Löst sich nur zu ³/₄ in Weingeist zu einer sauer reagirenden, blassgelben Tinktur.

2) Ammoniacum in Kuchen. Weiche, klebende Massen, die mit der Zeit erhärten, auf dem frischen Schnitt oder Bruch schmutziggelb oder bräunlich, mit eingekneteten weissen Körnern und Streifen. Sonst wie die erste Sorte.

Bestandtheile: Harz (gegen 70 Proc.), Gummi (gegen 20 Proc.), wenig Bassorin und sehr wenig ätherisches Oel (nach Martius nur 0,4 Proc.). Das Ammoniacumharz hat nach Johnston die Formel $C^{40}H^{25}O^{9}$, wofür man $C^{40}H^{24}O^{8} + HO$ setzen kann. Mit Kalihydrat geschmolzen, gibt das Ammoniacumharz Resorcin = $C^{12}H^{6}O^{4}$ (Hlasiwetz und Barth). Das ätherische Ammoniacumöl ist noch nicht analysirt.

Anwendung. Innerlich und äusserlich; zu Pflastern.

Asa foetida Gummi-Resina Asa foetida.

Stinkasant, Teufelsdreck.

Von Narthex seu Ferula Asa foetida in Westpersien, Turkestan, Beludschistan. Aus dem Querschnitte der wenigstens

vierjährigen Wurzel fliesst ein Milchsaft, der an der Luft zu Stinkasant eintrocknet. Handelssorten:

1) Asa foetida in granis. Tropfenförmige, frisch milchweisse, an der Luft violettroth bis braun werdende Stücke; fett- bis wachsglänzend auf frischem Bruch. In der Kälte spröde, in der Wärme erweichend. Geruch höchst widrig, knoblauchartig, lange anhaftend; Geschmack widrig harzig und bitter.

2) Asa foetida in massis. Aus zusammengebackenen, helleren und dunkleren Stücken bestehend. Sonst der vorigen gleichend, nur unreiner.

3) Asa foetida petraea, ein Artefact, reich an erdigen Theilen (namentlich an Gyps).

Bestandtheile der Asa foetida: Harz (34—65 Procent), Gummi (30—50 Proc.) und ätherisches Oel, von letzterem 2 Proc. (Stenhouse), 3 Procent (Trommsdorff, Hlasiwetz), 4 Procent (Pelletier), bis 4,6 Proc. (Brandes).

Johnston fand das Asafoetidaharz nach der Formel $C^{40}H^{26}O^{10}$ zusammengesetzt und Hlasiwetz das Stinkasantöl aus $C^{12}H^{11}S^{2}$ und $C^{12}H^{11}S$ gemischt. (Vergleiche S. 389.)

Anwendung. Innerlich und äusserlich; zu Pflastern.

Sagapenum. Gummi-Resina Sagapenum.

Schon dem Dioscorides bekannt. Stammt nach Wildenow von Ferula persica, nach Anderen von Ferula Szowitziana.

Göbel berichtet, dass es mit Galbanum gemengt nach Petersburg gelange und hier erst ausgelesen werde.

Handelssorten:

1) Sagapenum in lacrimis. Hirsekorn- bis nussgrosse, abgerundete Stücken, gelb, gelbbraun bis rothbraun, innen heller; durchscheinend und wenig glänzend. Leicht zu pulvern. Riecht schwach knoblauchartig und schmeckt kratzend bitter. Gibt mit Wasser eine Milch.

2) Sagapenum in massis. Die eben beschriebenen Körner, zusammengeklebt durch eine zähe, braungelbe oder grünlichbraune Masse. Schmeckt mehr brennend und riecht nach Knoblauch und Pfeffer.

Bestandtheile: Harz (gegen 50 Proc.), (Gummi gegen 30 Proc.), ätherisches Oel (3—4 Proc.).

Das Oel ist nach Brandes blassgelb, dünnflüssig, leichter als Wasser und besteht aus einem flüchtigeren Oele von Knoblauchgeruch und einem weniger flüchtigen, nach Terpenthinöl und Campher schmeckenden Oele, das sich an der Luft rasch in ein durchsichtiges Harz verwandelt.

Das Sagapenumharz hat nach Johnston die Formel $C^{40}H^{29}O^{9}$, wohl als $C^{40}H^{28}O^{8} + HO$ umzuschreiben.

Anwendung. Innerlich und äusserlich.

Opopanax. Gummi-Resina Opopanax.

Der aus dem verletzten Wurzelkopfe von Pastica Opopanax L (Opopanax Chironium Koch) hervorquellende, goldgelbe, an der Luft eingetrocknete Milchsaft kommt theils in Körnern (Opopanax in granis), theils in Massen (O. in placentis) vor. Die Körner sind rothgelb bis bräunlichgelb, hart, brüchig, auf dem Bruch wachsglänzend, liefern ein goldgelbes Pulver und mit Wasser gelbe Emulsion. Riecht nach Ammoniakgummi und Liebstöckelwurzel (Rad. Levistici), schmeckt balsamisch und sehr bitter und verbreitet bei'm Erhitzen knoblauchartigen Geruch. Opopanax in placentis ist dunkelbraun und leicht zerreiblich. Das Opopanax in Körnern enthält nach Pelletier 42 Proc. Harz, 33 Proc. Gummi und 6 Proc. ätherisches Oel; das an 100 Fehlende ist Zellgewebe, Stärkemehl, Bitterstoff, Aepfelsäure, Wachs und Cautschuc.

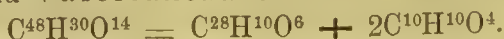
Das Harz des Opopanax enthält nach Johnston 63,2 bis 66,4 Proc. C, 6,7 Proc. H und 27 bis 30 Proc. O; Johnston gibt dafür die Formel $C^{40}H^{25}O^{14}$, welche man in $C^{40}H^{24}O^{14}$ umändern darf für das Harz mit 63,2 Procent C und 30 Procent C und in $C^{40}H^{24}O^{12}$ für das Harz mit 66,4 Procent C und 27 Procent O.

Oreoselonharze.

Gepaarte, krystallisirbare, neutrale Harze, welche durch Spaltung in Oreoselon und eine flüchtige Säure zerfallen.

Hierher das Athamantin und das Peucedanin oder Imperatorin.

Athamantin $= C^{24}H^{15}O^{7}$ oder $C^{48}H^{30}O^{14}$. In der Wurzel von Athamanta Oreoselinum. Es scheidet sich aus den aetherischen Auszügen des Weingeistextracts dieser Wurzel ölig aus und erstarrt nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse. Durch Lösen in Weingeist, Fällen durch Wasser und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist wird es gereinigt. Es krystallisirt in oft zolllangen, farblosen, vierseitigen Prismen, riecht ranzig seifenartig, schmeckt scharf, schmilzt in Wasser zu einem Oele, welches beim Abkühlen krystallinisch erstarrt. Schmilzt bei 79° C. Es ist nicht flüchtig. Zerfällt bei Behandlung mit Alkalien (durch Verseifung) in Oreoselon $= (C^{14}H^{5}O^{3},C^{14}H^{5}O^{3})$ und Valeriansäure $C^{10}H^{10}O^{4}$ nach der Gleichung:



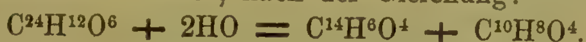
$$C^{48}H^{30}O^{14} = C^{28}H^{10}O^{6} + 2C^{10}H^{10}O^{4}.$$

Das Athamantin ist sonach valeriansaurer Oreoselonäther $(C^{14}H^{5}O^{3},C^{10}H^{9}O^{3}) + HO$ oder $C^{28}H^{10}O^{6},2C^{10}H^{9}O^{3} + 2HO$.

Das Oreoselon bildet gelbliche Nadeln, die bei 190° C. schmelzen; sie sind ohne Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und Aether. Die Lösungen sind gelb. Athamantin absorbirt Salzsäuregas; wird dazu Wasser gefügt und die Mischung gekocht, so entweichen Salzsäure und Valeriansäure, während Krystalle von Oreoselin $= C^{14}H^6O^4$ sich ausscheiden. Das Oreoselin oder der Oreoselonalkohol bildet blendend weisse Nadeln, lösst sich wenig in kaltem, leicht in siedendem Wasser und leicht in Alkohol und Aether. Aetzende Alkalien lösen ihn mit gelber Farbe und Säuren fällen ihn daraus in weissen Nadeln.

Peucedanin oder Imperatorin $= C^{24}H^{12}O^6$, in Rad. Imperatoriae (von Imperatoria Ostruthium) und in Rad. Peucedani officinalis; krystallisirt aus ätherischer Lösung in 6seitigen rhombischen Prismen, die bei 75° C. schmelzen. Löslich in Weingeist und Aether, unlöslich in Wasser. Schmeckt in weingeistiger Lösung scharf; in trockner Form ist geschmacklos und geruchlos.

Mit weingeistigem Kalihydrat gekocht, zerfällt es in Angelicasäure $C^{10}H^8O^4$ und Oreoselin $C^{14}H^6O^4$, nach der Gleichung:



$$C^{24}H^{12}O^6 + 2HO = C^{14}H^6O^4 + C^{10}H^8O^4.$$

Salpetersäure bildet aus dem Peucedanin Nitropeucedanin und Styphninsäure.

In der Wurzel von Peucedanum officinale wird das Peucedanin von Oxypeucedanin $= C^{48}H^{22}O^{14}$ begleitet.

Peucedanin und Athamantin sind wohl aus den ätherischen Oelen der entsprechenden Pflanzen hervorgegangen. Ihre Constitution entspricht derjenigen der Fette: das Oreoselon hat sein Analogon am Aethal und Glycerin, während Angelicasäure und Valeriansäure den fetten Säuren zugehören.

B. Milchsaftharze,

frei von ätherischem Oele.

a) Elastische Harze.

Federharz oder Cautschuc.

Resina elastica. Caoutchouc. India Rubber.

Syn.: Gummi elasticum. Gomme élastique.

Geschichtliches. De la Condamine entdeckte dasselbe in Cayenne 1736 und beschrieb es mit Fresneau 1751.

Vorkommen. In den Milchsäften vieler Pflanzen verchiedener Familien, namentlich der Urticeen (der Gattungen Artocarpus, Bagassa, Brosimum, Cecropia, Ficus und Urostigma), der Euphorbiaceen (der Gattungen Castilleja, Euphorbia, Excoecaria, Hippomane, Hura, Mabea, Omphalea, Plucknetia, Sapium, Siphonia), der Apocyneen (Apocynum, Collophora, Hancornia, Pacouria, Urceola, Vahea), der Lobeliaceen (Lobelia Caoutchouc), der Monimiaceen (Mithridatea quadrifida), Papaveraceen (Papaver) u. s. w.

Siphonia (oder Iatropha) elastica (= Hevea guyanensis) und Hancornia speciosa liefern brasilianisches Cautchuc; Urostigma elastica (= Ficus elastica) liefert ostindisches; Urceola elastica gibt das Cautchuc von Borneo, Sumatra und Singapore; Vahea gummifera das von Madagascar und Castilleja elastica das mexicanische Cautchuc.

Bei Urostigma findet sich nach Nees von Esenbeck und Marquart nur im Stamme Cautchuc, in den Aesten und Blättern aber Viscin, welches später in Cautchuc übergeht.

Aus den verletzten Wurzeln der Siphonia elastica fliesst der Milchsaft in den Boden, wo er zu schwammigen Massen erhärtet, dem Dapicho oder Zapis, d. i. gegrabenem Cautschuc.

Gewinnung. In der Provinz Para beschäftigen sich Tausende von Menschen mit raubgierigem Eifer vom Juni bis zum December mit Gewinnung des Cautschucs; nach Spruce müssen 100 Bäume der Siphonia ihren Milchsaft hergeben, um das Material zu 20 Paar Gummischuhen zu liefern. Zuerst wird der Fuss des Baumes abgewaschen, dann werden etwas gekrümmte Einschnitte längs der Rinde durch die ganze Dicke derselben gemacht und am Ende der Schnitte grosse Blätter angeklebt, die den heraussickernden Milchsaft in das untergestellte Gefäss leiten. Mit dem Milchsafte werden nun allerhand Figuren aus Thon so oft überstrichen, bis der Ueberzug die gehörige Dicke hat, worauf der Thon mittelst Wasser erweicht und ausgespült wird. Gewöhnlich bildet man grössere oder kleinere Flaschen daraus; ausserdem auch dicke Tafeln (sog. Speckgummi).

Zusammensetzung des Milchsaftes. Faraday beschreibt den durch Thomas Hancock in London aus Mexico bezogenen frischen Milchsaft als eine blassgelbe, rahmartige, übelriechende Flüssigkeit von 1,012 spec. Gew. 100 Theile dieses Milchsaftes enthielten 56 Theile Wasser, 32 Theile Cautschuc, 7 Theile einer bitteren, stickstoffreichen Substanz, 3 Theile einer in Wasser löslichen, in Alkohol unlöslichen organischen Substanz und 2 Theile Eiweiss, Wachs und unbestimmter organischer Säure. Mit kaltem Wasser verdünnt, scheidet der Milchsaft das Cautschuc rahmartig ab; bei'm Erwärmen kleben die Cautschuckügelchen zusammen, wodurch eine weiche Masse entsteht, die allmälig zusammensintert und an der Luft liegend zu einer farblos durchsichtigen, elastischen Masse, ohne alle Anzeichen von fasriger Textur, sich umwandelt. Das spec. Gew. dieses Cautschucs = 0,925. Zwei frische Schnittflächen kleben durch blosse Berührung innigst aneinander. Die Analyse ergab C = 87,2 und H = 12,8 Proc., was dem Aequivalentenverhältnisse C^8H^7 entspricht (Faraday).

Das Opiumcautschuc ist löslicher, als das gemeine Cautschuc und enthält nach Pelletier C = 87,9 und H = 12,1 Procent.

Gemengtheile des käuflichen Cautschucs nach Payen:
1) reines Cautschuc, zähe, elastisch, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur aufschwellend,
2) leichtlösliches, ductiles, klebriges Harz,
3) ätherisches Oel (nur in sehr geringer Menge),
4) fette Substanzen,
5) stickstoffhaltige Substanzen,
6) Farbstoffe und
7) Wasser, dessen Menge bis 26 Procent betragen kann.

Im Handel findet man weisses, gelbliches, bräunlichgraues bis braunes Cautschuc; eingedrungenes Wasser macht es weiss. Unter dem Mikroskop zeigt es zahlreiche Poren, die bewirken, dass es viel Wasser aufsaugen und zurückhalten kann.

Das Cautschuc schmilzt über 120° C. und wird dabei in eine schmierig bleibende Masse umgewandelt. Bei der trocknen Destillation liefert es eine Reihe gasförmiger und tropfbarflüssiger Kohlenwasserstoffe (siehe S. 451.)

Als Auflösungsmittel für Cautschuc gelten: alkoholfreier Aether, worin es aufquillt, wie Traganth im Wasser (Lüdersdorff), harzfreie ätherische Oele, frisch rectificirt, namentlich Terpenthinöl (Lüdersdorff), Fichtensprossenöl (Märker), brenzlich ätherisches Cautschucöl (Beale und Enderby), über Ziegelsteine rectificirtes Terpenthinöl (Bouchardat), rectificirtes Steinöl, rec-

tificirtes Steinkohlentheeröl und nach Böttger ein Gemisch aus gleichen Volumen Aether und Schwefelkohlenstoff. Nach Payen ist das beste Lösungsmittel für Cautschuc eine Mischung von 6 bis 8 Th. absoluten Alkohols mit 100 Th. Schwefelkohlenstoff.

Setzt man zu einer Lösung des käuflichen Cautschucs in dieser Mischung das doppelte Volumen absoluten Alkohols, so schlägt sich alles Cautschuc nieder und die überstehende Flüssigkeit enthält eine Lösung von C^2S^4, färbenden und fetten Substanzen im Alkohol. Durch Wiederauflösen des gefällten Cautschucs in C^2S^4 und abermaliges Fällen mit Alkohol wird es völlig gereinigt (Payen).

Um das Cautschuc in Fäden zu ziehen, wird dasselbe durch eine Mischung aus 100 Th. C^2S^4 und 5 Th. Weingeist von 85 Vol. Proc. in die Form eines Teiges gebracht. Um die Fäden sehr fein zu erhalten, spannt man sie bei einer Temperatur von 100° C.; nach dem Erkalten behalten sie die erreichte Länge bei. (Gérard).

Vulkanisiren des Cautschucs. So nennt man die Behandlung desselben mit Schwefel in der Wärme. Es wurde 1832 von Lüdersdorff in Berlin erfunden und publicirt, aber erst 1843 in England Thomas Hancock patentirt. Nach Gérard taucht man das Cautschuc 1 bis 2 Minuten lang in ein Gemisch aus 100 Th. C^2S^4 und $2^1/_2$ Th. S^2Cl, darauf sogleich in Wasser. Oder man behandelt es 3 Stunden lang bei etwas über 100° C. in verschlossenen Gefässen mit mehrfach Schwefelkalium, wäscht dann mit alkalischer Lauge und zuletzt mit reinem Wasser. Hierdurch erhöht das Cautschuc seine Elasticität, seine Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturwechsel und gegen die zersetzende Wirkung von Lösungsmitteln.

Alkalien erweichen das gewöhnliche Cautschuc erst nach langer Digestion, aber concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure zerstören dasselbe rasch.

Anwendung. Zu Schläuchen und Röhren zur Verbindung chemischer Apparate, zu wasserdichten Zeugen, elastischen Geweben, Schuhen etc.

Auch als innerliches Arzneimittel. Vor der Benutzung von Saugern und Warzenhütchen aus Cautschuc hat man diese erst auf einen Gehalt an Bleiweiss oder Zinkoxyd zu prüfen, die denselben häufig eingeknetet sind und den Schnittflächen ein mattes Ansehen geben, den ganzen Stücken aber ein höheres spec. Gew., so dass sie in Wasser untersinken. (Verbrennen eines Stückchens zwischen der Zange über einer Porzellantasse; die feuerbeständigen Verunreinigungen hinterbleiben).

Brenzlich ätherisches Cautschucöl. Durch trockne Destillation erhielten Beale und Enderby 1834 aus dem Cautschuc 83,3 Procent vom Gewicht desselben ätherisches Oel von 0,640 spec. Gew., farblos, übelriechend und Copal, wie Cautschuc lösend. Unter den gasigen Producten dieser Destillation findet sich viel Aethylengas C^4H^4.

Bouchardat schied aus den Destillationsproducten des Cautschucs:
1) einen tropfbarflüssigen Kohlenwasserstoff von 0,63 spec. Gew. bei — 4° C.; schon unterhalb 0° C. sich vergasend;
2) einen in der Kälte erstarrenden Kohlenwasserstoff, der flüssig geworden das spec. Gew. 0,65 zeigte und bei 14°,5 C. siedete;
3) einen solchen von 0,69 spec. Gew. und 51° C. Siedepunkt;
4) einen solchen von 228° C. Siedepunkt und
5) einen solchen = C^nH^n (das sog. Heveën), von 0,921 spec. Gew. und 315° C. Siedepunkt.

Himly isolirte aus dem brenzlichen Cautschucöl:
1) einen ätherischen Kohlenwasserstoff (nach Gregory = C^nH^n) von 0,654 spec. Gew. und zwischen 33° und 44° C. siedend. Schwellt das Cautschuc auf und löst es dann;
2) das sogenannte Cautschin = $C^{20}H^{16}$, von 0,842 spec. Gew. und 171°,5 C. Siedepunkt; dünnflüssig, wasserhell, von Apfelsinengeruch.

Schwellt Cautschuc nur auf; doch mit etwas des leichtflüchtigen Cautschucöles gemischt, lösst es das Cautschuc schon in der Kälte leicht auf. Zwischen den beiden genannten Oelen liegen andere, nicht näher untersuchte.

Ueber die Bildung des Cautschucs in den Pflanzen hat man bis jetzt nur Vermuthungen. Vielleicht wird die nähere Untersuchung der zähen Zersetzungsprodukte der austrocknenden Oele, z. B. des Leinöls bei'm Kochen des Vogelleims, über die etwaigen Beziehungen dieser Oele zum Cautschuc Auskunft geben.

Gutta Percha.

Syn.: Gutta Pertscha, Gutta Tuban.

Seit 1843 in Europa bekannt.

Aus den Wurzeln von Isonandra Gutta Hook. (Sapoteae), oder aus Einschnitten in den Stamm dieses auf Singapore, Borneo, Sumatra und der Südspitze von Malacca vorkommenden Baumes fliesst ein Milchsaft, der an der Luft eingetrocknet die Gutta Percha darstellt.

Sie kommt in 2 Formen in den Handel: in Spähnen oder in Blöcken von 20 bis 40 Pfund Schwere. Sie ist korkähnlich, porös, weiss und röthlichbraun marmorirt, gewöhnlich durch Rindenstückchen verunreinigt.

Um sie zu reinigen, zertheilt man sie mittelst Maschinen und bringt sie in siedendes Wasser; die Holzstückchen sinken bald unter und die Guttapercha schwimmt auf dem Wasser. Sie wird zu Platten gewalzt, in Formen gepresst, in Schnüre gezogen etc. Gereinigt bildet sie rothbraune Platten, von der Consistenz des weichen Holzes, von der Biegsamkeit des Leders und sehr zähe. Specifisches Gewicht 0,97. Bei 50° C. wird sie weich, bei 75° bis 85° C. plastisch, so dass man mehrere Stücke zu einem vereinigen und in jede beliebige Form bringen kann. Sie hat dieselben Lösungsmittel wie Cautschuc, lösst sich jedoch darin weit leichter und ohne vorher aufzuschwellen.

Nach Payen enthält die Gutta Percha:

1) reine Gutta 75 bis 82 Procent;
2) ein weisses krystallisirbares Harz (Krystalban = $C^{20}H^{16}O^{2}$ oder $C^{40}H^{32}O^{4}$) zu 14 bis 16 Procent, zwischen 175° und 180° C. zu farblosem Oel schmelzend, leicht löslich in Weingeist, Aether, Chloroform, Terpenthinöl, Benzol und Schwefelkohlenstoff;
3) ein gelbes amorphes Harz (Flavil = $C^{40}H^{32}O^{2}$), bei 0° C. hart, bei 50° C. teigig, bei 100° bis 110° C. ölartig. Löslich in denselben Flüssigkeiten, wie das krystallinische weisse Harz.

Die reine Gutta ist weiss, bei gewöhnlicher Temperatur undurchsichtig, bei 100° C. durchscheinend und innig zusammenhängend. In dünnen Schichten bei + 10° bis 30° C. zähe, biegsam, wenig elastisch, über 50° C. weich und klebend, bei 100° bis 110° C. teigig. Bei stärkerer Hitze wird sie flüssig und zerfällt in ölige Kohlenwasserstoffe.

Sind ihre Poren mit Wasser gefüllt, so sinkt sie in Wasser unter. Sie ist unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether, löslich in Benzol; die bei 30° C. gesättigte Lösung gesteht bei'm Erkalten zu einer halbdurchsichtigen Masse. Weingeist fällt die Gutta aus der Benzollösung. Sie löst sich leicht in heissem Terpenthinöl und schon bei gewöhnlicher Temperatur in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Concentrirte Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure zerstören die Gutta. Verdünnte Mineralsäuren und concentrirte Aetzalkalien greifen sie nicht an. Die Gutta Percha lässt sich vulkanisiren gleich dem Cautschuc. Nach Arppe ist die Gutta ein Gemenge mehrer Harze, die durch Oxydation aus $C^{20}H^{16}$ entstanden sind.

Gemische aus Cautschuc und Gutta Percha geben an kochendes Chloroform die Gutta ab, während das Cautschuc aufgequellt, aber ungelösst hinterbleibt (Schwertfeger).

Anwendung der Gutta Percha. Zu Schläuchen, Röhren, Hähnen, Pfropfen, Wassereimern, Futter für Salzsäurefässer, statt Thierblase zum Verbinden der Gefässe, zu Schuhsohlen etc.

Viscin. In den Beeren der Mistel (Viscum album L.) Es unterscheidet sich vom Cautschuc durch seine stets klebende Beschaffenheit, so dass es sich in lange Fäden ziehen lässt. Es ist unlöslich in Weingeist, löslich in Aether. Auch die jungen grünen Zweige der Ficus elastica enthalten in ihrem Milchsaft Viscin, während die Stämme derselben Cautschuc enthalten.

b) Nichtelastische Milchsaftharze.

Viele Milchsäfte der Pflanzen enthalten anstatt des Cautschucs sauerstoffhaltige, nicht elastische Harze, die jedoch in einer gewissen Formelbeziehung zu dem Cautschuc stehen; so die Harze des Lactucariums, der Kuhbaummilch u. a.

Im Lactucarium, dem eingetrockneten Milchsafte der Lactuca virosa beträgt das geschmacklose, indifferente Harzgemenge mehr als die Hälfte der übrigen Bestandtheile. Bis zur Blüthezeit nimmt die Menge desselben zu; nach der Blüthe ist der Milchsaft verschwunden. Das krystallisirbare Harz (Lactucerin oder Lactucon) $= C^{32}H^{26}O^{2}$ kann aus Cautschuc $C^{32}H^{28} + 4O = C^{32}H^{26}O^{2} + 2HO$ entstanden gedacht werden. Es bildet farb-, geschmack- und geruchlose Nadeln, von neutraler Reaction, die bei 148° C. terpenthinartig zähe werden, aber erst zwischen 180° und 190° C. zu dünnem Oel schmelzen. Es löst sich in siedendem absoluten Alkohol, in Aether und Steinöl. Beim Erhitzen riecht es wie geschmolzenes Cautschuc. Bei der Destillation liefert es ein gelbes Oel und Essigsäure. Es existiren Hydrate des Lactucerins von grosser Klebrigkeit im Milchsafte der Lactuca und anderer milchender Cichoraceen, so im Gartensalat, in der Cichorie, dem Taraxacum, in Tragopogon und in Sonchus oleraceus.
Das dem Lactucerin in der Formel isomere, krystallisirbare Betulin $C^{32}H^{26}O^{2}$ aus der Birkenrinde schmilzt erst bei 276° C. (R. Noback).

Das Antiarharz, aus dem Milchsafte des Upasbaums (Antiaris toxicaria), der eingetrocknet den Eingeborenen des indischen Archipelagus zum Vergiften der Pfeile dient, ist nicht giftig (der giftige Bestandtheil, das Antiarin $= C^{28}H^{20}O^{10} + 4HO$). Aether und kochender Alkohol lösen das Antiarharz, welches beim Erkalten der Auszüge in schneeweissen Flocken sich daraus abscheidet. Seine Formel $= C^{32}H^{24}O^{2}$. Getrocknet erscheint es bröcklig, auf dem Bruch glasartig und lässt sich zum feinsten Pulver zerreiben. Specifisches Gewicht 1,032. Schmilzt bei 60° C. und lässt sich dann in lange Fäden ziehen. Noch bei 225° C. ist es unzersetzt. Seine Lösungen reagiren neutral (Mulder).

Das Asklepion $= C^{40}H^{34}O^{6}$ (List), aus dem Milchsafte der Asclepias syriaca, bildet geruch- und geschmacklose, weisse, zarte Krystalle, unlöslich in Wasser, Kalilauge und Alkohol, leichtlöslich in Aether; schmilzt bei 104° C. und zersetzt sich bei stärkerer Hitze.

Die Harze in der Milch des Kuhbaums (Galactodendron utile Humboldt, Fam. Artocarpeae, in Venezuela). Der weisse Milchsaft schmeckt angenehm milchartig, gerinnt nach einigem Stehen und wird gleich der Thiermilch genossen. Boussingault und Rivero fanden darin: eiweissartige

Substanz, wachsartigen Stoff, Zucker, freie Säure, phosphorsauren Kalk, Talkerde und Kieselerde; Marchand wies darin nach: gährungsfähigen Zucker, phosphorsauren Kalk und Talkerde, einen cautschucartigen Körper $C^{40}H^{33}O^{3}$ oder $C^{32}H^{26}O^{2}$ und drei Harze, von denen das eine = $C^{40}H^{32}O^{2}$ bei 108° C., das andere = $C^{40}H^{32}O^{4}$ bei 100° C. und das dritte = $C^{48}H^{41}O$ bei 110° C. schmolz.

Heintz fand in der Milch des Kuhbaums von Venezuela 31 Proc. Harze, 6 Procent Wachs, 5 Procent Zucker und Gummi, 0,4 Procent Eiweiss, 0,4 Procent Asche und 57 Procent Wasser (vergleiche Faraday's Analyse der Cautschucmilch S. 450).

Das Harz = $C^{32}H^{26}O^{2}$ war spröde, neutral, in Alkohol und Aether löslich.

In der Milch der Tabernaemontana utilis fand er einen cautschucähnlichen Stoff $C^{40}H^{34}O^{2}$, ein Harz = $C^{32}H^{27}O$, zwischen 140° C. und 150° C. schmelzend und ein Harz = $C^{32}H^{26}O^{2}$, bei 170° C. schmelzend.

Diese Harze kann man sich aus Cautschuc $C^{8}H^{7}$ (aus $4C^{8}H^{7}$ oder $5C^{8}H^{7}$) entstanden denken.

Euphorbium.

Gummi-Resina Euphorbium.

Der eingetrocknete, höchst scharfe Milchsaft von Euphorbia officinarum, antiquorum und canariensis. Schmutzig gelbe bis röthliche, innen weisse, trockne und leicht zu pulvernde Stücke, denen Euphorbiacapseln und Euphorbiastacheln eingemengt sind. Ohne Geruch; aber sein Staub erregt gefahrvolles Niesen und entzündet die Augen und die Schleimhäute der Nase. Anfangs ohne Geschmack, aber von sehr scharfem Nachgeschmack, Zunge und Gaumen heftig entzündend. Ausspülen des Mundes mit Oel bringt Linderung.

Bestandtheile: Harze (40 — 60 Procent), Wachs (15 — 20 Procent), Cautschuc (bis 5 Procent), äpfelsaure Salze (12 — 20 Procent), Pflanzenschleim (gegen 2 Procent), Wasser (5—8 Procent), unbestimmte Mengen von KO, CaO, PO^{5} und SO^{3}. Die fremden Beimengungen betragen oft bis 14 Procent.

Kalter Weingeist entzieht nach H. Rose dem Euphorbium ein sauerstoffreiches Harz; aus dem siedend bereiteten alkoholichen Auszuge scheiden sich mehlige, amorphe Harze ab = $C^{32}H^{26}O^{2}$ bis $C^{32}H^{26}O^{2}$ + HO und ein krystallisirbares indifferentes Harz = $C^{32}H^{26}O^{2}$, dessen weingeistige Lösung einen scharfen Geschmack besitzt.

Anwendung des Euphorbium. Aeusserlich, als Zusatz zu Pflastern. Das Pulvern desselben muss mit grösster Vorsicht geschehen.

Gummilack, Schellack, Resina Laccae.

Durch den Stich der Lackschildlaus (Coccus Lacca) in die jungen Zweige von Aleurites laccifera Willdenow (Croton lacciferum L.), fliesst ein milchiger Saft aus, der die befruchteten Weibchen überzieht und um sie herum Zellen bildet, aus denen nach einiger Zeit die Maden hervorkriechen, während der Leib der Mutter im Harz eingebettet bleibt. Aus dem Insekt mischt sich dem Harze ein rother Farbstoff bei, der durch wässriges NaO,CO^3 ausgezogen und durch Alaun gefällt, als Lac dye verkauft wird. Das Harz selbst kommt theils als Stocklack (Lacca in baculis), theils als Traubenlack (L. in racemis), oder Körnerlack (Lacca in granis; darin oft gegen 16 Procent Wasser), theils als Schellack (Lacca in tabulis) in den Handel (vergl. Bd. I. S. 484). Der farbstofffreie Körnerlack wird hierzu geschmolzen, durchgeseiht, auf Blätter der Musa paradisiaca gegossen und, so lange er noch weich ist, zwischen 2 Blättern zu Scheiben auseinander gepresst.

Man unterscheidet Orange-, blonden, braunen, leberfarbigen, rothbraunen und schwarzen Schellack; sodann Blätter-, blätterbaren Block- und Totalblock-Schellack, sowie kräftige Stücken. Die zusammengeklebten, dunkelfarbigen Stücke sind die schlechteren.

Hatchett fand im Stocklack 68 Procent Harz, 10 Procent Farbstoff, 6 Proc. Wachs, 6 Proc. Pflanzenleim und 10 Proc. Unreinigkeiten.

Der Körnerlack enthält bis 88 Procent, der Schellack bis 90 Procent Harz.

Unverdorben analysirte den Körnerlack. Bei Behandlung desselben mit 66grädigem Weingeist hinterbleiben Coccushäute, Holzstückchen, Wachs (durch Aether oder Steinöl ausziehbar) und sogenannter Lackstoff (durch HCl-haltigen Weingeist von 66 Proc. bei Siedehitze ausziehbar und daraus durch Wasser säurefrei fällbar).

Im siedenden Weingeist von 66 Procent lösen sich Farbstoff, 5 verschiedene Harze (α, β, γ, δ, ε) und Fette (Coccusfett, Oelsäure und sogenannte Margarinsäure). Bei'm Erkalten scheidet sich das Epsilonharz (welches 8 Proc. des Körnerlacks beträgt) aus.

Auf Zusatz von Aether fallen Alpha- und Betaharz nieder, während Gamma- und Deltaharz (zusammen nur 2 Proc. des Körnerlacks betragend) nebst den Fetten gelöst bleiben.

Aus der weingeistigen Lösung scheidet sich bei'm Abdampfen auf ein kleines Volumen das Betaharz (70 Procent des Körnerlacks betragend) ab und Säuren fällen aus der übrigbleibenden Lösung das Alphaharz (das in ziemlicher Menge vorhanden ist).

Das braune Alphaharz ist leicht schmelzbar, löst sich in Kalilauge mit violetter Farbe und wird durch Kochen dieser Lösung in ölige und talgartige Produkte zerlegt.

Das Betaharz verbreitet bei'm Schmelzen den Geruch nach schmelzendem Schellack; es gibt, mit Kalilauge gekocht, ebenfalls ölige und feste fette Säuren als Zersetzungsprodukte.

Das Gammaharz erscheint in orangegelben Nadeln, löst sich mit rother Farbe in HO,SO^3 und gibt mit Basen braune bis violette Verbindungen.

Das Deltaharz ist biegsam und in Kalilauge mit brauner Farbe löslich.

Das Epsilonharz scheidet sich aus der heissbereiteten weingeistigen Lösung gallertartig ab.

Der Lackstoff ist harzartig, brüchig, schmilzt weit über 100° C. und riecht dabei wie schmelzender Schellack. Mit Kalilauge gekocht, wird er in 2 Harze zerlegt, die dem Alpha- und Betaharze gleichen.

Nach Büchner ist der Lackstoff von Unverdorben ein Gemenge von Harz und Wachs. Das Wachs gleicht dem japanischen und beträgt 3 Proc. des Schellacks. Die schlechteren Schellacksorten sind reich an Pflanzenleim. Büchner fand im Körnerlack häufig Körnchen von Schwefelarsen.

John's Lacksäure soll krystallisirbar sein, löslich in Aether und in einem durch Wasser gefällten weingeistigen Gummilackauszuge gelöst bleiben.

Nach Berzelius besitzen die alkalischen Lösungen des Gummilacks eine dunkle Farbe; bei'm Einleiten von Chlor wird in dem Augenblicke, wo das Harz sich vom Alkali trennt, der Farbstoff derselben zerstört. Die alkoholische Lösung des gebleichten Gummilacks, gibt mit Mastix und Terpenthin versetzt einen trefflichen, hellen Firniss.

Anwendung. Zu Lackfirnissen, Polituren und Siegellack.

Rothes Siegellack: 48 Theile Schellack, 19 Theile venetianischer Terpenthin, 1 Theil Perubalsam und 32 Theile geschlämmter, hochrother Lackzinnober werden mit einander gemischt.

Gelbes Siegellack: 60 Theile Schellack, 12 Th. venetianischer Terpenthin, 1 Theil Zinnober, 24 Theile Chromgelb oder Casslergelb.

Grünes Siegellack: eine Verbindung des Kupferoxyds mit Lackharz.

Blaues Siegellack enthält als färbende Ingredienzen Bergblau oder Kobaltblau.

Schwarzes Siegellack: 60 Theile Schellack, 10 Theile Terpenthin, 30 Theile geschlämmtes Beinschwarz, parfümirt mit Ambra, Storax etc.

Gewöhnliches Siegellack enthält neben Schellack auch Colophonium und statt Zinnober Mennige etc.

Schellack, mit Ziegelmehl gemengt, gibt einen brauchbaren Kitt für Fayence, Stein und Porzellan. (Berzelius.)

Gutti.

Gummi Gutti. Gummi Guttae. Gummigutt. Gummi-Resina Gutti.

Der eingetrocknete gelbe Milchsaft der Zweige, Blätter und Stammrinde der Guttibäume. Man kennt Gutti von Siam, Singapore, von Ceylon, von Mysore und von Borneo. Die preuss. Pharmacopöe VII. Aufl. hat als officinell das Siam-Gutti aufgenommen.

Nach D. Hanbury und Thwaites stammt das Siamgutti von Garcinia Morella Desrousseaux, Var. pedicellata (Syn. mit Garcinia elliptica Wallich, Garcinia Gutta Wight, Hebradendron gambogioïdes Graham). Vergl. Buchners Rep. 1865. Nro. 1.

Das Siamgutti erscheint als Röhren- und als Kuchengutti.

Gutes Gutti ist orangefarben, leicht zerreiblich, auf dem muschligen Bruche wachsglänzend, benetzt hellgelb, gibt zerrieben ein gelbes Pulver und mit Wasser eine citronengelbe Milch. Geruchlos, anfangs geschmacklos, später von scharf kratzendem Geschmack.

Bestandtheile nach Büchner:

1) Guttiharzsäure oder Guttifarbharz, Guttisäure $= C^{40}H^{36}O^{12} = 3(C^{20}H^{12}O^{4})$, zu 35—89 Procent;

2) Gummi $= C^{12}H^{10}O^{10}$ (gibt mit NO^5 Schleimsäure und mit verdünnter HO,SO^3 einen süssen, jedoch der Alkoholgährung unfähigen Syrup);

3) Stärkemehl (0 bis 20 Procent), im Kuchengutti. Das Röhrengutti ist frei von Amylum;

4) rothbrauner Extractivstoff, amorph, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether (Büchner).

Der gelbe harzige Farbstoff des Gutti, die Guttisäure, ist amorph, löslich in Alkohol, Aether und alkalischen Laugen. Die alkalische und die alkoholische Lösung sind roth, die ätherische ist gelb. Aether ist das beste Trennungsmittel der Guttisäure vom Gummi; bei'm Verdunsten des Aethers bleibt die Guttisäure als durchscheinende hyacinthrothe Masse, zurück, die zerrieben ein gelbes, geschmack- und geruchloses Pulver gibt; dieses schmilzt bei'm Erhitzen zur zähen Flüssigkeit.

Guttisaures Kali wird durch concentrirte Kalilauge und durch KO,CO^2 aus der alkal. wässrigen Lösung gefällt.

Guttisaure Erdalkalien und Erden und guttisaures Zinnoxyd sind schön gelb, nulöslich in Wasser.

Hlasiwetz erhielt durch Schmelzen des Gummigutts mit Aetzkali Phloroglycin.

Jalapenharze.

a) Das Harz der knolligen Jalape.

(Officinelles Jalapenharz.)

Resina Jalapae. Resine de Jalap. Resin of Jalap.

Aus den getrockneten Knollen der Ipomoea Purga Hayne (Convolvulus Purga Wenderoth, Ipomoea Schiedeana Zucc.), den sogenannten Rad. Jalapae oder Tubera Jalapae der Phar-

macopöen, zu gewinnen. Die Knollen werden mit kaltem Wasser behandelt, die wässrigen Auszüge weggegossen, die erweichten Knollen zerschnitten, an der Luft getrocknet und mit höchstrectificirtem Weingeist erschöpfend ausgezogen. Von den vereinigten und filtrirten Auszügen wird der Weingeist im Wasserbade abdestillirt, das zurückbleibende Harz mit siedendem Wasser gewaschen und im Wasserbade ausgetrocknet. Es erscheint alsdann gelbbraun, bei gewöhnlicher Temperatur zerreiblich, auf dem Bruche glänzend und besitzt einen der Wurzel gleichen, widerlichen Geruch, der besonders dann hervortritt, wenn eine Probe des Harzes auf glühende Kohlen geworfen wird. An Aether gibt es nur wenig Lösliches ab. Es ist unlöslich in Terpenthinöl, aber völlig löslich in höchstrectificirtem Weingeist. Diese Lösung darf mit Spiritus Nitri dulcis versetzt, nicht blau werden, welche Farbe einen Guajacgehalt anzeigen würde (Pharm. d. K. Hannover, 1861).

Das officinelle Jalapenharz schmeckt anfangs kaum, hintennach aber sehr unangenehm kratzend.

Wenn man die weingeistige Lösung des Jalapenharzes mit Thierkohle digerirt, so erhält man nach Verdunstung des Weingeists ein fast farbloses Jalapenharz, von denselben drastischen Eigenschaften, wie das rohe Harz.

Die Menge desselben in 100 Theilen Jalapa beträgt 10 bis 15 Procent; Pharm. bor. ed. VII. verlangt wenigstens einen Gehalt von 10 Proc. Harz im Jalapenpulver.

Die Hauptmenge des officinellen Jalapenharzes ist in Aether unlöslich (Cadet de Gassicourt); diesen Hauptbestandtheil nennt Kayser Rhodeoretin und W. Meyer Convolvulin.

Das **Convolvulin** = $C^{62}H^{50}O^{32}$ (W. Meyer) ist spröde, amorph, vom Ansehen des feinsten arabischen Gummis, in dünnen Schichten farblos durchsichtig und ohne Geruch und Geschmack. 3 — 4 Gran desselben bewirken bei einem Erwachsenen mehrmaliges Purgiren. Es erweicht bei 141° C. und schmilzt bei 150° C. zu einer gelblichen, klaren Flüssigkeit; über 155° C. erhitzt, zersetzt es sich. Löst sich sehr wenig in Wasser, leicht in Weingeist (diese Lösung reagirt schwach sauer), nicht in Aether, leicht in Ammoniak, Kalilauge und Barytwasser. Säuren scheiden es aus den alkalischen Lösungen nicht wieder ab, weil es durch die Einwirkung des Alkalis in eine im Wasser lösliche Säure, in Convolvulinsäure $3HO,C^{62}H^{50}O^{32}$ umgewandelt worden ist. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit amaranthrother Farbe (deshalb der Name Rhodeoretin).

Die **Convolvulinsäure** ist gummiartig, sehr hygroscopisch, leicht löslich in Wasser und Weingeist, von stark saurer Reaction und schwachem Geruch nach Quitten. Sie erweicht bei 100° C., schmilzt bei 120° C. und zersetzt sich

in stärkerer Hitze. Mit Ausnahme von Bleiessig, wird sie durch kein Metalloxydsalz gefällt. Ihre Salze sind unkrystallisirbar, gummiartig. Das Bleioxydsalz = $3PbO,C^{62}H^{50}O^{32}$.

Mit starker Salzsäure erwärmt, zerfällt die Convolvulinsäure in Syrupzucker $C^{12}H^{12}O^{12}$ und Convolvulinol = $HO,C^{26}H^{24}O^{6}$, nach der Gleichung:



$$3HO,C^{62}H^{50}O^{32} + 8HO = 3C^{12}H^{12}O^{12} + HO,C^{26}H^{24}O^{6}.$$

Das Convolvulinol $HO,C^{26}H^{24}O^{6}$ schmilzt bei 39° C. zu Oel, das bei 36° C. krystallinisch erstarrt; es löst sich in Alkohol und Aether.

Bei Einwirkung von Basen geht es unter Wasserverlust in Convolvulinolsäure = $C^{26}H^{24}O^{6}$ = $HO,C^{26}H^{23}O^{5}$ über.

Diese letztere reagirt stark sauer, schmilzt bei 42° C und gibt mit Basen theils amorphe, theils kryst. Salze.

Durch Salpetersäure wird die Convolvulinolsäure in Oxalsäure und Ipomsäure = $2HO,C^{20}H^{16}O^{6}$ verwandelt, welche letztere der Sebacylsäure isomer ist, in weissen Nadeln krystallisirt, bei 104° C. schmilzt und unzersetzt sublimirt werden kann.

Anwendung. Das Jalapenharz wird innerlich in Pillenform angewendet; eine innige Mischung gleicher Theile Jalapenharz und gepulverter, geschälter Mandeln als Resina Jalapae amygdalata, desgleichen.

Prüfung. Es können Verfälschungen des Jalapenharzes mit dem Harze der stengligen Jalape, mit Lerchenschwammharz, Guajacharz und Colophonium vorkommen. Das ächte Jalapenharz darf an Aether nur sehr wenig abgeben. Aus seiner Lösung in Natronlauge darf durch Säuren nichts Harzartiges gefällt werden.

b) Das Harz der stengligen Jalape.

(Von Ipomoea orizabensis Pelletan, Convolvulus orizabensis Le Danois.)

Dieses Harz löst sich völlig in Alkohol und auch in Aether (während die alkoholische Lösung des Harzes der knolligen Jalape durch Aether gefällt wird).

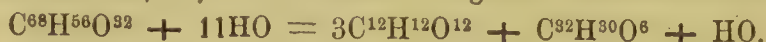
Im durch Thierkohle gereinigten Zustande ist dieses Harz das

Jalapin von W. Meyer und homolog dem Convolvulin; seine Formel ist $C^{68}H^{56}O^{32}$ (= $C^{62}H^{50}O^{32} + C^{6}H^{6}$). Es ist unkrystallisirbar, kaum etwas gelblich, in dünnen Schichten durchsichtig, bei 100° C. spröde und schmilzt bei 150° C. zu klarem, gelblichen Syrup. Geruch- und geschmacklos. Nur sehr w nig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Terpenthinöl, ätzenden Alkalien und Erdalkalien. Säuren scheiden es aus den alkalischen Lösungen nicht wieder ab, da es durch Einwirkung der Alkalien Wasser aufgenommen hat und in die im Wasser leicht lösliche Jalapinsäure $3HO,C^{68}H^{56}O^{32}$ übergegangen ist.

Diese Säure ist amorph, spröde, schwach gelblich, reagirt stark sauer und schmeckt kratzend, hintennach süsslich. Löst sich in Wasser, Weingeist und

Aether und wird nur durch Bleiessig aus ihren Alkalisalzlösungen gefällt. Ihr Barytsalz = $3BaO,C^{68}H^{56}O^{32}$.

Mit Mineralsäuren erwärmt, zerfällt das Jalapin in Zucker und in Jalapinol = $C^{32}H^{30}O^{6},HO$, nach der Gleichung:



$$C^{68}H^{56}O^{32} + 11HO = 3C^{12}H^{12}O^{12} + C^{32}H^{30}O^{6} + HO.$$

Das Jalapinol $C^{32}H^{30}O^{6} + HO$ ist krystallisirbar, schmilzt bei 62° C., erstarrt bei 59°,5 C., ist unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Geruchlos, von kratzendem Geschmack. Die weingeistige Lösung reagirt ausserordentlich schwach sauer. Bei Einwirkung von Alkalien geht das Jalapinol unter Wasserverlust in Jalapinolsäure = $C^{32}H^{30}O^{6} = HO,C^{32}H^{29}O^{5}$ über. Diese ist dem Jalapinol ähnlich, schmilzt aber bei 64°,5 C und erstarrt wieder bei 61°,5 C. Ihre weingeistige Lösung reagirt sauer. Sie ist specifisch leichter als Wasser. Bei'm Erhitzen zersetzt sie sich und entwickelt die Augen und den Schlund reitzende Dämpfe. Mit Salpetersäure erhitzt, liefern Jalapin, Jalapinsäure und Jalapinolsäure dieselben Oxydationsprodukte, wie die Convolvulinolsäure, nämlich Ipomsäure $C^{20}H^{18}O^{8}$ und Oxalsäure (W. Meyer).

Scammonium.

Skammonium. Gummi-Resina Scammonium.

Der eingetrocknete Milchsaft von Convolvulus Scammonia L., einer ausdauernden, krautartigen, in Kleinasien, Syrien und dem griechischen Archipel einheimischen Pflanze.

Ein uraltes Arzneimittel. Tyrtamus, genannt Theophrastos (geb. zu Eresos 371, gest. 286 vor Chr. zu Athen) spricht in seiner Naturgeschichte des Gewächsreichs (4. Bd. 5. Kap.) „auch von einigen Pflanzen, deren Wurzeln und Milchsäfte Arzneikräfte haben, als der Elleborus, das Elaterium, die Skammonia und was die Wurzelgräber überhaupt suchen".

Ueber die Gewinnung des Scammoniums lesen wir bei Dioscorides: „Colligitur succus capite de radice ablato et ipsa in fornicis modum excavata; confluit enim in ipsam succus et sic conchis excipitur". Caspar Neumann erklärt den Namen also: „Das Wort hat seinen Ursprung vom griechischen *Σκαμμώνιον*, welches selbst wieder *ἀπὸ τοῦ σκάπτειν*, von fodere et excavare hergeleitet wird, indem die alten Medici die grössten Wurzeln der Scammoniumpflanze (der Volubilis syriaca) haben mitten etwas aushöhlen lassen, damit sich der Succus in solcher Grube gesammlet und nachdem er eingetrucknet, hat erhalten lassen."

Nach Maltass wird das meiste Scammonium in den Districten Kirgagatsch und Demirgik in der Ebene von Mysien gewonnen. Alles Scammonium des Handels nimmt seinen Weg über Smyrna, allein um Smyrna selbst wird kein solches gesammelt. Im Handel unterschei-

det man Scammonium von Aleppo, Smyrna, griechisches und türkisches; das bessere pflegt man aleppisches zu benennen, welches 70—90 Proc. Harz enthält, während die übrigen Namen geringere, absichtlich verfälschte Sorten bezeichnen. Das kürzlich von England aus verbreitete, durch Ausziehen mit Alkohol bereitete Harz soll (nach der hannövr. Pharm.) medicinisch nicht angewendet werden, da seine Abstammung bis jetzt unbekannt ist. Keller und Spirgatis haben sich mit der chemischen Untersuchung des Scammoniums und seines Harzes beschäftigt.

Das ächte Scammonium (sogenanntes Jungfernscammonium) bildet nach Keller hellgraubestäubte Stücken, von glänzend grünlichschwarzem Bruch, die mit Wasser zusammengerieben eine Milch geben, auf der Zunge schnell erweichen und ein kratzendes Gefühl im Halse verursachen. Schon in kleinen Dosen bewirkt es Purgiren. Bei'm Zerreiben verbreitet es einen Brodgeruch. In Weingeist und Aether löst es sich mit Hinterlassung eines geringen, erdigen Rückstandes. Anderes, ebenfalls ächtes Scammonium, ist mehr braun von Farbe und zeigt matten Bruch; es enthält dann viel Chlorophyll. Spirgatis beschreibt das Scammonium als undurchsichtige, grünlich aschgraue, bestäubte, leichte und trockene Stücke, die nur auf dem Bruche ein wenig glänzen, scharf schmecken und brodartig riechen. Leicht zerreiblich, das Pulver hell aschgrau. Mit Wasser bildet es eine Milch, Alkohol löst es theilweise (nämlich 65 — 71 Procent des Harzes). Im Platinlöffel schmilzt es leicht und vollständig und verbrennt mit Rücklassung von weisspulvriger Asche, unter Verbreitung eines eigenthümlichen, etwas brenzlichen Geruchs.

Nach der hannövr. Pharm. (1861) ist das Scammonium aussen aschgrau, auf dem Bruch hellbraunroth, dem Colophonium ähnlich, löst sich in Aetzkali und wird daraus durch Säuren nicht wieder gefällt. Erhitzt schmilzt es, entzündet sich, brennt mit hellleuchtender Flamme und hinterlässt eine nicht bedeutende Menge Asche.

Nach Spirgatis ist das reine Scammoniumharz identisch mit dem Jalapin $C^{68}H^{56}O^{32}$; es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, schwerer in Terpenthinöl und Steinöl. Seine alkoholische Lösung wird durch NO^5 nicht gefärbt (während Guajactinctur durch NO^5 tief grün gefärbt wird). Durch Einwirkung von Alkalien geht es in Jalapinsäure $3HO,C^{68}H^{56}O^{32}$ über, die durch SO^3 oder HCl in gährungsfähigen Zucker und Jalapinolsäure $C^{32}H^{30}O^6$ gespalten wird. Spirgatis stellte durch Einleiten von HCl-gas in die alkoholische Lösung der aus Scammoniumharz erhaltenen Jalapinolsäure das Aethersalz $= C^4H^5O,C^{32}H^{29}O^5$ derselben in tafelförmigen Krystallen dar, die bei 32°,5 C. schmolzen.

Mit NO^5 oxydirt, liefert die Jalapinolsäure aus Scammonium ebenfalls Ipomsäure $C^{20}H^{18}O^8$.

Das Jalapin wird im rohen Scammonium von flüchtigen Säuren begleitet, welche der Buttersäure und Valeriansäure ähnlich und wahrscheinlich mit ihnen identisch sind (Analogien zwischen der Butter, die ein Gemenge von Glyceriden der Oelsäure, Talgsäuren und flüchtigen Fettsäuren ist und den purgirenden Harzen, welche Gemenge von Sachariden ranziger Fettsäuren etc. sind).

Elaterium.

Der Saft der Springgurke (Momordica Elaterium L. oder Ecbalium officinale Nees), einer südeuropäischen Pflanze und das daraus bereitete Elaterium enthalten:

1) ein krystallisirbares Harz, ohne alle Bitterkeit, Zwenger's Elaterin = $C^{40}H^{28}O^{10}$. Farblose, 6seitige Tafeln, völlig neutral, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol und mit rother Farbe löslich in concentrirter Schwefelsäure. Schmilzt erst bei 200° C. und zersetzt sich in stärkerer Hitze;

2) ein Harz von kratzendem Geschmack;

3) einen Bitterstoff, der zu den Glycosiden gehört, das Elateropikrin von Walz, löslich in Wasser, Weingeist und Aether, fällbar durch Gerbsäure.

Die klare wässrige Lösung desselben trübt sich zwischen 95° und 100 C. stark, in Folge der Abscheidung von Harzflocken; in Lösung bleibt der durch Spaltung entstandene Zucker. Rascher geschieht dieselbe Zersetzung bei'm Erwärmen des Elateropikrins mit Säuren.

Neben diesen Hauptbestandtheilen finden sich noch zwei braune Farbstoffe, Stärkmehl etc. im Elaterium. (Walz, Neues Jahresb. für Pharm. Jan. 1859, 21.)

Das Elaterium ist der bei'm Abnehmen der reifen Springgurken ausspritzende, bitter und brennend scharf schmeckende, heftig purgirend wirkende Saft; Elaterium album, der an der Sonne ausgetrocknete, Elaterium nigrum, der in der Wärme eingedickte Saft.

Er gehörte zu den beliebtesten Arzneimitteln der alten griechischen Aerzte; sie bedienten sich desselben als Emeticum, als Purgans und mit Senf gemischt als Rubefaciens.

Laricin = $C^{14}H^{12}O^4$ (H. Will). Von Martius aus dem Lerchenschwamm, dem Agaricus albus der Officinen (Boletus purgans, Boletus Lavicis, Polyporus officinalis Fries) abgeschiedenes bitterschmeckendes Harz; ein weisses amorphes, in Alkohol und Terpenthinöl leicht lösliches Pulver, das mit heissem Wasser einen Kleister bildet. Buchners Rep. 1846 2 R. Bd. 41. S. 93.)

Weichharze, siehe weiter unten.

Fünfte Gruppe.

Die Süssstoffe des Pflanzen- und Thierreichs.

Unter den süssen Substanzen am längsten bekannt ist der Honig; schon Hippokrates gebrauchte ihn als Arzneimittel, in der Form von Honigwasser und Sauerhonig (einem Gemisch aus Honig, Essig und Wasser).

In dem Kapitel über den Honig spricht Dioscorides vom Rohrzucker: „Einige erwähnen auch des Zuckers (σάκχαρον), einer Art geronnenen Honigs in Indien und dem glücklichen Arabien, der an Rohren sich findet, in Consistenz dem Salze ähnlich und unter den Zähnen zerreiblich, wie Salz." Plinius sagt vom Saccharon, dass es nur in der Medicin gebraucht werde. Die arabischen Aerzte, unter ihnen z. B. Rhazes (850—923 n. Chr.) bedienten sich des Zuckers (mellis cannae) nicht weniger häufig, als des Honigs zur Arzneibereitung (zu Oxysaccharon, Syrupen, Lattwergen, Julep, Conserven, Confectionen, zum Versüssen des Zwiebacks etc.). Zu einigen Syrupen fügt Rhazes auch Manna. Im 12. Jahrhunderte soll Zuckerrohr in Sicilien gebaut worden sein, gegen die Mitte des 15. Jahrhunderts wurde es nach Madeira und 1506 nach Westindien verpflanzt.

Marggraf entdeckte 1747 den gemeinen Zucker in der Runkelrübe und lehrte ihn daraus gewinnen. Unter Achard's Leitung entstand 1796 die erste Runkelrübenzuckerfabrik, nämlich zu Cunern in Schlesien. Den Milchzucker entdeckte Fabrizio Bartoletti 1619 (seine Manna seri lactis) und Ludovico Testi empfahl 1698 il zuccaro di latte als eine sehr wirksame Arznei. Den körnigen Krümelzucker aus Rosinen, Traubenmost, Birnensaft und Honig beobachteten schon Glauber (1660), Juncker (1730) und Marggraf (1747); doch erst Lowitz unterschied (1792) den krystallisirten Honigzucker und Proust (1802) den krystallisirten Traubenzucker vom gemeinen Zucker. Den nichtkrystallisirenden Zucker des Birkensafts untersuchten Marggraf (1747), Lowitz (1792), Vauquelin und Deyeux (1799), welcher letztere ihn als Schleimzucker von dem gewöhnlichen Zucker unterschied.

Scheele entdeckte 1783 das Oelsüss oder Glycerin. Proust erkannte 1806 die Eigenthümlichkeit des Mannazuckers (Mannits).

Die Ueberführung des Stärkemehls in Krümelzucker durch verdünnte Schwefelsäure entdeckte Kirchhoff 1811, die durch Kleber bewirkte 1814.

Dubrunfaut studirte die Umwandlung (Inversion) des Rohrzuckers durch Säuren in rechtsdrehenden Krümelzucker und linksdrehenden syrupartigen Fruchtzucker, deren Gemenge er sucre interverti (Invertzucker) nannte; ebenso den durch Einwirkung der Diastase auf Amylum entstehenden Malzzucker (Maltose).

Braconnot erzeugte 1819 aus Pflanzenzellstoff durch Einwirkung von Schwefelsäure einen gährungsfähigen Zucker (Zellenzucker); Berthelot aus dem Mantel der Tunicaten (aus Tunicin) und aus Chitin, Gerhardt aus Fischleim, Bödecker und Fischer aus Rippenknorpeln und hyalinen Knorpeln durch Behandlung mit Säuren gährungsfähigen Zucker.

Die Gleichheit des im Harne der Harnruhrkranken vorhandenen Zuckers mit dem Traubenzucker erkannten Chevreul und Proust.

Bouchardat, E. O. Erdmann (1855) und Pasteur (1856) unterschieden die durch Säuren aus Milchzucker entstehende, krystallisirende Lactose vom Traubenzucker.

Die Bildung von Zucker neben Bittermandelöl und Blausäure bei der Zerlegung des Amygdalins durch Emulsin, beobachteten Liebig und Wöhler 1837. Dieser Zucker ist nach O. Schmidt mit Traubenzucker identisch. Piria fand 1845, dass auch bei Einwirkung des Emulsins auf Salicin sich Zucker erzeuge (neben Saligenin). Auch dieser Zucker ist nach O. Schmidt krystallisirter Traubenzucker. Seitdem hat man die Abscheidung süsser Stoffe aus einer grossen Zahl von Bitterstoffen, adstringirend-scharf- und kratzend schmeckenden Stoffen, aus Chromogenen und Farbstoffen, aus manchen Harzen (Jalapenharz), ja aus einzelnen Alkaloiden (so aus Solanin) beobachtet.

Die so gewonnenen Süssstoffe sind nicht immer mit Traubenzucker identisch, sondern häufig eigenthümlicher Natur, bald krystallisirbar, bald amorph.

Krystallisirbaren Traubenzucker geben bei ihrer Spaltung: Arbutin (Kawalier), Galläpfelgerbstoff oder Tannin (Strecker), Menyanthin (Kromayer), Myronsäure (Will und Körner), Ononin (Hlasiwetz), Philyrin (Bertagnini), Phloridzin (Stas und Roser), Scammoniumharz oder Jalapin (Spirgatis), Solanin (O. Gmelin, Zwenger und Kind).

Einen krystallisirbaren und gährungsfähigen Zucker geben bei der Spaltung: Aesculin, dessen Zucker süsser schmeckt als Traubenzucker (Rochleder und Schwarz), Crocin, dessen Zucker nur halb so viel Cu^2O^2 zu Cu^2O reducirt als Traubenzucker (Rochleder und L. Mayer), Datiscin (Stenhouse) und Fraxin (Rochleder).

Einen gährungsfähigen, Kupferoxyd zu Kupferoxydul reducirenden, syrupartigen Zucker liefern bei der Spaltung: Convolvulin (Kayser und W. Mayer), Glycyrrhizin (v. Gorup-Besanez), Pinipikrin (Kawalier), Saponin (Rochleder und Schwarz; Overbeck erhielt den Saponinzucker krystallisirt).

Bei vielen Bitterstoffen ist bis jetzt nur aus dem Verhalten des süssen Spaltungsproduktes gegen Hefe oder gegen Kupferoxydkali auf das Vorhandensein von Zucker geschlossen worden. (Siehe bei den Bitterstoffen).

Robiquet entdeckte 1829 in den Auszügen der Variolaria dealbata das unzersetzt flüchtige, krystallisirbare, süsse Orcin, welches später von Schunk, Stenhouse und Hesse als Spaltungsprodukt mehrer eigenthümlicher Stoffe der Orseille- und Lacmus-liefernden Farbstoff-Flechten (der Lecanorsäure, Orsellinsäure, des Erythrins, Pikroerythins, der Evernsäure etc.) erkannt wurde. Das Orcin ist durch seine grosse Neigung, rothe Farbstoffe zu liefern, merkwürdig.

Stenhouse entdeckte 1848 das Betaorcin, Hlasiwetz 1855 das dem Orcin ähnliche Phloroglycin und 1864 das Resorcin (als Spaltungsprodukt des Galbanum- und Ammoniakharzes). Diesen farbstoffliefernden Süssstoffen schliesst sich das von Chèvreul entdeckte Haematoxylin des Campecheholzes an.

Dem Rohrzucker ähnlich sind die folgenden Süssstoffe: die Melitose, entdeckt 1843 von Johnston in der australischen Manna, 1856 genauer untersucht von Berthelot; die Mykose von Mitscherlich (1857), schon 1832 von Wiggers im Mutterkorn gefunden, dessen Mutterkornzucker; die Melèzitose, in der Manna des Lärchenbaums und die Trehalose, in der türkischen Manna (Trehala), beide 1858 von Berthelot entdeckt.

Zwischen dem Krümelzucker und dem Mannit sind die folgenden, durch Hefe nicht in Gährung zu versetzenden Süssstoffe unterzubringen:

Der Inosit (Phaseomannit), 1850 von Scherer in der Fleischbrühe, 1856 von Vohl in den grünen Bohnen entdeckt; der ihm verwandte Scyllit, in den Rochen und Hayfischen 1858 von Frerichs und Städeler gefunden; das von Pelouze im gegohrenen Vogelbeersaft 1852 entdeckte Sorbin und das durch Spaltung der Melitose 1856 von Berthelot erhaltene Eucalyn.

Dem Mannit müssen als Verwandte angereiht werden:

Der Erythrit (auch Phycit, Erythromannit oder Erythroglycin genannt), entdeckt 1848 von Stenhouse als süsses krystallisirbares Spaltungsprodukt des Erythrins und Pikroerythrins aus der Angolaflechte (Roccella fuciformis); der Dulcit, entdeckt 1848 von Laurent, (nach Gilmer identisch mit Hünefeldts Melampyrit und Kublers Evonymit); der Isodulcit, als Spaltungsprodukt des Quercitrins 1863 von Hlasiwetz und Pfaundler entdeckt; das Quercit, 1849 von Braconnot in den Eicheln entdeckt, aber

für Milchzucker gehalten, von Dessaignes als eigenthümlich erkannt; endlich der Pinit, 1855 von Berthelot in der californischen Manna, von Pinus lambertiana entdeckt.

Als Repräsentant der nicht gährungsfähigen süssen Extractivstoffe ist das schon von Pfaff bemerkte, von Berzelius, Robiquet, Vogel, Ladé und von Gorup-Besanez genauer untersuchte Glycyrrhizin des Süssholzes zu nennen, an welches sich das Panaquinin von Garrigues, in Panax quinquefolius, das Sarcocollin aus Penaea Sarcocolla, das krystallisirbare Populin (spaltbar in Benzoësäure und bitteres Salicin) u. a. anschliessen.

Die bis hierher genannten Süssstoffe sind sämmtlich stickstofffrei.

Im Jahre 1820 entdeckte Braconnot das stickstoffhaltige Leimsüss (Glykokoll), das später von Horsford genauer untersucht und von Cahours als eine Essigsäure erkannt wurde, in welcher 1 Aequivalent H durch 1 Aequivalent Amid H^2N ersetzt sei. Dieser zugleich sauer und basisch auftretenden süssen Substanz reihen sich in chemischer Beziehung an: das 1850 von Strecker künstlich erzeugte Alanin, das von Gorup-Besanez 1856 aufgefundene Valalanin, das schon 1818 von Proust entdeckte, von Gerhardt und Laurent genauer untersuchte Leucin, das von Liebig 1846 entdeckte Tyrosin, die von Gerland entdeckte Benzamsäure und die von Cahours dargestellte Toluamsäure und Cuminamsäure.

Es darf nicht unerwähnt bleiben, dass verschiedene künstlich dargestellte organische Verbindungen einen süssen Geschmack besitzen, so z. B. das Chloroform.

Uebersichtliche Zusammenstellung

der stickstofffreien süssen organischen Körper.

A. Wasserstoffreichere Süssstoffe:

a) **solche, in denen mehr Aequivalente H als O vorhanden sind:**

1. Glycerin = $C^6H^8O^6$ (siehe S. 210),
2. Erythroglycin oder Erythrit = $C^8H^{10}O^8$,
3. Pinit und
4. Quercit, beide = $C^{12}H^{12}O^{10}$,
5. Dulcit,
6. Isodulcit und
7. Mannit, alle drei = $C^{12}H^{14}O^{12}$;

b) **solche, in denen ebensoviele Aequivalente H als O vorhanden sind** (süsse Kohlenhydrate):

I. ächte Zucker, **durch Hefe in Weingährung versetzbar:**

α) gepaarte Verbindungen, durch Säuren spaltbar, (gepaarte Zucker):

1. gemeiner Zucker (Rohr-, Rüben-, Ahorn-, Palmenzucker) = $(C^{12}H^{11}O^{11} + C^{12}H^{11}O^{11})$,
2. Melèzitose (Larixzucker) = $(C^{12}H^{11}O^{11} + C^{12}H^{11}O^{11}) + 2HO$,
3. Mykose,
4. Trehalose, beide = $(C^{12}H^{11}O^{11} + C^{12}H^{11}O^{11}) + 4HO$,
5. Melitose = $(C^{12}H^{11}O^{11} + C^{12}H^{11}O^{11}) + 6HO$,
6. Milchzucker = $(C^{12}H^{11}O^{11} + C^{12}H^{11}O^{11}) + 2HO$;

β) Glykosen, d. h. süsse Spaltungsprodukte der gepaarten Zucker, der Glykogene und Glykoside:
1. Krümelzucker = $C^{12}H^{12}O^{12} + 2HO$.
2. Malzzucker,
3. Lactose,
4. Zellenzucker,
5. Fruchtzucker,
6. inactive Glykose, sämmtlich = $C^{12}H^{12}O^{12}$.

II. Durch Hefe nicht in Alkoholgährung zu bringende süsse Kohlenhydrate:
1. Eucalyn = $C^{12}H^{12}O^{12}$,
2. Sorbin = $C^{12}H^{12}O^{12}$,
3. Inosit = $C^{12}H^{12}O^{12} + 4HO$ und
4. Scyllit, dessen Formel noch unbekannt ist.

B. **Wasserstoffärmere** und zwar ebenfalls:

a) **solche, in denen die Aequivalente des H die des O an Zahl übertreffen:**
1. Resorçin = $C^{12}H^{6}O^{4}$,
2. Gemeines Orçin = $C^{14}H^{8}O^{4} + 2HO$,
3. Betaorçin = $C^{16}H^{10}O^{4}$,
4. Haematoxylin = $C^{32}H^{14}O^{12}$ und

b) **solche, in denen ebensoviel Aequivalente H als O vorhanden sind:**
bis jetzt nur Phloroglycin = $C^{12}H^{6}O^{6}$.

Hinsichtlich ihrer chemischen Natur sind Glycerin, Mannit und ihre Verwandten als mehrsäurige Alkohole erkannt worden.

Traubenzucker und seine Isomeren sind als Aldehyde des Mannits etc. anzusehen; der gemeine Zucker, der Milchzucker und ihre Isomeren als gepaarte Aldehyde.

Orçin und seine Verwandten, sowie Phloroglycin sind mit Säuren verbindbar deshalb, ebenfalls alkoholartige Körper und zwar, chromogene Alkohole, da sie namentlich bei Einwirkung von Ammoniak schön gefärbte Produkte liefern.

Unter den wasserstoffreicheren Süssstoffen sind Traubenzucker und seine Verwandten sehr empfindlich gegen die Einwirkung freier Alkalien, indem sie durch dieselben rasch gebräunt und zersetzt werden. Ist gleichzeitig Kupferoxydhydrat vorhanden, so gibt dieses Sauerstoff an den Traubenzucker etc. ab und wird zu Kupferoxydul reducirt. Glycerin, Mannit, Rohrzucker und ihre Verwandten leisten der zersetzenden Einwirkung der Alkalien einen grösseren Widerstand und nur der Milchzucker wird durch dieselben in ähnlicher Weise angegriffen, wie der Traubenzucker.

Bierhefe versetzt Traubenzucker und seine Verwandten rasch in Alkoholgährung, mit Ausnahme von Eucalin, Sorbin und Inosit, die der geistigen Gährung unfähig sind. Rohrzucker und seine Verwandten erleiden bei Einwirkung der Bierhefe zuerst eine Spaltung, dann die Alkoholgährung; Milchzucker gährt schwierig, Melitose nur zur Hälfte. Glycerin, Mannit und ihre Verwandten erleiden durch Hefe so wenig die Alkoholgährung, als Orçin und dessen Verwandte.

Durch faulenden Käse, bei Gegenwart von Wasser und Kreide, gehen die wasserstoffreicheren Süssstoffe in Milchsäuregährung oder in Buttersäuregährung über und nebenbei entsteht auch bei Glycerin, Mannit und ihren Verwandten eine nicht unbedeutende Menge von Alkohol (vergl. S. 99—100).

Durch Oxydation mittelst Salpetersäure liefern die wasserstoffreicheren Süssstoffe Zuckersäure, Schleimsäure, Traubensäure, Weinsäure und Oxalsäure. Mit Jodwasserstoff destillirt gibt der Erythrit Butylen, der Mannit Hexylen.

Viele Süsstoffe besitzen gegen das polarisirte Licht ein Rotationsvermögen; die einen drehen die Polarisationsebene nach Rechts, z. B. Rohrzucker und Traubenzucker, die anderen drehen sie nach Links, z. B. Fruchtzucker und Sorbin. Viele derselben sind optisch inactiv, so z. B. der Mannit.

Unter Molecularrotationsvermögen $[\alpha]$ versteht man die in Graden ausgedrückte Winkeldrehung der Polarisationsebene, welche eine 100 Millimeter lange Schicht der reinen Substanz ausüben würde, wenn diese eine Dichtigkeit = 1 hätte.

Zur Bestimmung von $[\alpha]$ dient die Formel $[\alpha] = \frac{a}{\varepsilon \delta \lambda}$, worin a die durch Beobachtung gefundene Drehung der Polarisationsebene, ε das in Theilen eines Grammes ausgedrückte Gewicht der Substanz in 1 Gramm Lösung, δ das specifische Gewicht dieser Lösung und λ die Länge oder Dicke der Schicht, wenn 100 Millimeter als Einheit genommen werden.

Um die Menge ε der Substanz in 1 Gramm Lösung zu berechnen, benutzt man die Formel $\varepsilon = \frac{a}{[\alpha] \delta \lambda}$.

Nach Berthelot berechnet man das Molecularrotationsvermögen $[\alpha]$ aus der beobachteten Drehung a, dem Gewicht der aufgelösten Substanz in Grammen p, dem Volumen der Lösung, die p enthält, in Cubiccentimetern V und der Länge l des Rohres in Decimetern, mit Hülfe der Formel $[a] = a \frac{V}{l\,p}$.

Die Angaben über die Grösse von $[\alpha]$ beziehen sich entweder auf den rothen Strahl und sind dann mit $[\alpha]$r bezeichnet, oder auf den gelben (mit der Uebergangsfarbe zwischen Violett und Blau gleichwerthigen) und sind dann mit $[\alpha]$j oder nur mit $[\alpha]$ bezeichnet.

Fast alle neueren Angaben gelten für die Uebergangsfarbe; die für den rothen Strahl werden nach Biot durch Multiplication mit $^{30}/_{23}$ den ersteren gleichwerthig. (Vergl. L. Gmelins Handb. d. Chem. Bd. VII. (1862), S. 679—682, wo über die Bestimmung des Rohrzuckers aus dem Rotationsvermögen seiner Lösung, Sacharimetrie, nachgelesen werden kann. Ventzke beschreibt im Journal f. prakt. Chem. Bd. XXV., S. 65 einen Apparat für die Beobachtung der Kreispolarisation. Vergl. auch Mitscherlich, Chem. pharm. Centralblatt Nro. 56 (1851), S. 880.

A. Wasserstoffreichere Süssstoffe.

a) Süssstoffe, in denen mehr Aequivalente Wasserstoff als Sauerstoff vorhanden sind.

Hierher **Glycerin** (siehe S. 210), **Erythrit**, **Pinit**, **Quercit**, **Dulcit**, **Isodulcit** und **Mannit**.

Mannit.

Syn.: Mannazucker.

Formel = $C^{12}H^{14}O^{12}$. Aequivalent = 182.

Entdeckt von Proust in der Eschenmanna 1806 (vergl. S. 463).

Vorkommen. In vielen Algen, z. B. in Alaria esculenta, Fucus nodosus, serratus und vesiculosus, Halydris siliquosa (zu 5 bis 6 Procent), Laminaria digitata (zu 6 Procent), L. saccharina (bis zu 12 Procent), Rhodomenia palmata (zu 2 Procent). Auf den getrockneten Algen bilden sich häufig Ausblühungen von Mannit (Stenhouse).

In manchen Pilzen, z. B. in Clavaria coralloides und esculenta (nach Braconnot, Liebig, Knop und Schnedermann), begleitet von gährungsfähigem Zucker (Braconnot, Döpping und Schlossberger). Im Mutterkorn zuweilen die Mykose ersetzend (Mitscherlich).

In Farrnkräutern, z. B. in Rad. Polypodii vulgaris (Desfosses).

In Gramineen, z. B. in Rad. Graminis, von Triticum repens (nach Pfaff und Völker; fehlt darin zuweilen nach Stenhouse).

In Coniferen, z. B. im Splinte der Fichten (Bärwinkel). Zweifelhaft, da Berthelot in Larixmanna Melèzitose und keinen Mannit fand.

In Oleaceen und Jasmineen, z. B. in der Rinde von Fraxinus excelsior (Rochleder und Schwarz, Stenhouse), reichlich in den jungen Blättern von Syringa vulgaris und Ligustrum vulgare, während die im Frühjahre gesammelte Rinde von Ligustrum vulgare keine Spur von Mannit enthält (Kromayer). Nach de Luca bildet sich das Oel der Oliven aus Mannit. In der Manna der Manna-Eschen (Fraxinus Ornus oder Ornus europaea und O. rotundifolia) zu 25—86 Procent.

In Compositen, z. B. im Michsafte der Lactuca virosa, dem Lactucarium (Aubergier; H. Ludwig).

In Umbelliferen, z. B. in Rad. Meu (Reinsch), in der Wurzel von Oenanthe crocata (Comerais und Pihan-Dufaillay), im Sellerie (Hübner und Payen).

Vereinzelt in Theilen von Pflanzen aus anderen Familien, z. B. in den Knollen von Aconitum Napellus (T. und H. Smith), in der Rinde von Canella alba zu 8 Procent (W. Mayer und von Reiche), in den frischen Früchten von Cactus Opuntia (de Luca), in den Knollen von Cyclamen europaeum (de Luca), in der Wurzel von Punica Granatum (Mitouard); im Gummi der Kirsch- und Aepfelbäume, im Honigthau der Lindenblätter (Langlois; Reinsch) und in der Manna von den Inseln des grünen Vorgebirges (Berthelot).

Es muss noch ermittelt werden, ob Mannit, oder welcher andere Süssstoff sich findet: in der Cedernmanna (von Pinus Cedrus), in Chansermanna (dem sogenannten Gaz oder Gez, von einem ostindischen Celastrus), in spanischer Manna (von Cistus ladaniferus), in persischer Manna (von Hedysarum Alhagi) u. a.

Die Manna des Sinai stammt nach Ehrenberg von Tamarix mannifera und enthält nach Berthelot keinen Mannit, sondern gemeinen Zucker, Invertzucker und Dextrin; ebenso die Manna von Quercus infectoria aus Kurdistan.

Die biblische Manna der Israeliten (Man-hu, d. h. Was ist das?) soll sich nach O'Rorcke auf eine winzige erdfahle Wüstenflechte, Lichen esculentus, beziehen, die durch den nächtlichen Thau aufschwillt und dann erst sichtbar wird.

Die officinelle Manna ist der aus Einschnitten und aus geborstenen Stellen der Rinde des Stammes hervorquellende, dickflüssige, klare, an der Luft eingetrocknete süsse Saft von Fraxinus Ornus, welche behufs der Mannagewinnung in Sicilien und Calabrien

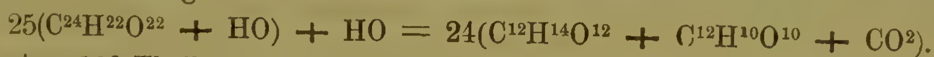
cultivirt wird. Als Sorten unterscheidet man Röhrenmanna, M. canellata foliata seu longa et in fragmentis, aus concentrischen Schichten bestehende, weisslichgelbe, rinnenförmige, auf dem Bruche krystallinische Stücke; gemeine Manna, Manna communis, M. in lacrymis, Körner in eine weichere Masse eingeklebt und dicke Manna, Manna crassa seu pinguis, eine klebrige klumpige Masse, die geringste Sorte. Nach den Bezugsländern: Manna siciliana seu Gerace, und Manna calabrina seu Capacy.

Bestandtheile der verschiedenen Mannasorten: Mannit (32 bis 60 Procent) gährungsfähiger Krümel- und Syrupzucker (5 bis 15 Procent), unbestimmte Mengen von Gummi und stickstoffhaltigen Substanzen, ein Harz von widrig kratzendem Geschmack (welches genau untersucht zu werden verdient), eine freie Säure, die mit Bleizucker einen citronengelben Niederschlag gibt und durch Alkalien gelb gefärbt wird, 1 bis 2 Procent Asche, gegen 10 Procent Wasser und unbestimmte Mengen von Unreinigkeiten, wie Hefenzellen, Holzstückchen, Sand etc. (Leuchtweis). Auch Amylum (E. Scheitz).

Man vergleiche Arch. d. Pharm. 1864, Jan.- und Febr.-Heft Seite 58 — 66, wo der Mannitgehalt der besten Mannasorten bis 86 Procent und der der geringsten Sorten bis herab zu 25 Proc. angegeben wird.

Bildung des Mannits bei Gährungen:

Bei der schleimigen Gährung des Zuckers, nach Pasteur, veranlasst durch die Entwickelung mikroskopischer, rosenkranzförmig aneinandergereihter Kügelchen von Schleimhefe in eiweisshaltigen Zuckerlösungen, zerfällt der Zucker in Mannit, Gummi (= $C^{12}H^{10}O^{10}$) und Kohlensäure, nach der Gleichung:



$$25(C^{24}H^{22}O^{22} + HO) + HO = 24(C^{12}H^{14}O^{12} + C^{12}H^{10}O^{10} + CO^2).$$

Aus 100 Theilen Zucker erhielt Pasteur 51 Theile Mannit und 45,5 Th. Gummi.

Bei der Milchsäuregährung bildet sich neben Milchsäure oft reichlich Mannit (Strecker). Man fand z. B. Mannit im gegohrenen Safte der Möhren, Runkelrüben und Zwiebeln, in Mellago und Extractum Taraxaci, im gegohrenen Honig (Guibourt) und im Cider (Berthelot).

Bildung durch Reduction aus Zucker. Bei Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wässrige Lösung des durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure invertirten Rohrzuckers entsteht nach Linnemann (Ann. Ch. Pharm. Juli 1862) Mannit:



$$C^{12}H^{12}O^{12} + 4HO + 2Na = 2C(NaO,HO) + C^{12}H^{14}O^{12}.$$

Durch Spaltung des Chinovins (siehe dieses) mittelst salzsäurehaltigen Weingeists erhielt Hlasiwetz wasserfreien Mannit (Mannitan) und Chinovasäure.

Abscheidung des Mannits aus der Manna. Sie geschieht durch Auskochen der Manna mit wässrigem Weingeist und wiederholte Krystallisation aus solchem, bis eine Probe des Mannits in kalischer Lösung das Kupferoxydhydrat nicht mehr zu Kupferoxydul reducirt.

Eigenschaften. Der Mannit krystallisirt in sehr feinen, farblosen, seideglänzenden Nadeln des rhombischen Systems, von schwach süssem Geschmack, ohne Geruch, ohne Rotationsvermögen und von neutraler Reaction. Leuchtet bei'm Reiben. Verliert bei 120° C nichts am Gewicht, schmilzt bei 165° C. und erstarrt unterhalb 140° C. krystallinisch. Bei vorsichtigem Schmelzen in einem Retörtchen *sublimirt* sich nach längerem Erhitzen ein kleiner Theil des Mannits *unverändert.*

Bei 200° C. beginnt der schmelzende Mannit zu sieden, entwickelt *Wasserdämpfe,* färbt sich etwas und hinterlässt *Mannitan* = $C^{12}H^{12}O^{10}$. Bei jäher Erhitzung über 250° C. zersetzt sich der Mannit unter Verkohlung. An der Luft erhitzt, verbrennt er unter Verbreitung eines Caramelgeruchs. Die concentrirte wässrige Mannitlösung ist dünnflüssig (nicht syrupartig).

1 Theil Mannit löst sich in 6 Theilen Wasser von 16° bis 20° C., in 1500 Theilen absoluten Alkohol und in 87 Theilen Weingeist von 0,90 spec. Gew. Unlöslich in Aether. Farblos löslich in Kalilauge. Auch durch längeres Kochen mit verdünnter SO^3 erlangt er nicht die Fähigkeit, in alkalischer Lösung das Cu^2O^2 zu Cu^2O zu reduciren. Mit HO,SO^3 gibt er eine farblose Lösung, die erwärmt braun wird, ohne sich zu trüben.

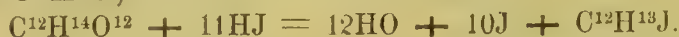
Gährt nicht mit Bierhefe. Mit *Milchsäurehefe,* Kreide und Wasser hingestellt, zerfällt der Mannit unter Entwickelung von CO^2- und H-gas in Weingeist, Buttersäure und Milchsäure (*Pasteur*).

Mit *Käse,* Kreide und Wasser bei 40° C. Wochen lang hingestellt, zersetzt sich der Mannit sammt dem Käse unter Entwickelung von H-, N- und CO^2gas und Bildung von *Milchsäure, Essigsäure, Buttersäure* und *Weingeist,* dessen Menge bis 33 Procent des Mannits erreichen kann. Auch Eiweiss, Leim, thierisches Gewebe etc können unter ähnlichen Umständen den Mannit in Milchsäure- und Weingährung versetzen. Unter Umständen entsteht dabei aus dem Mannit auch ein *gährungsfähiger Zucker.* (*Berthelot*).

Mit *Platinmohr* gemengter Mannit, mit HO feucht erhalten, säuert sich bei 30° bis 40° C. unter Bildung von *Mannitsäure* $C^{12}H^{12}O^{14}$; als Nebenprodukte treten dabei *Mannitan* $C^{12}H^{12}O^{10}$, *Mannitose* $C^{12}H^{12}O^{12}$ (der Alkoholgährung fähig), Ameisensäure und C^2O^4 auf. Auch bei Behandlung mit NO^5 liefert der Mannit *gährungsfähigen Zucker* und *Mannitsäure* (v. *Gorup-Besanez*); nebenbei kleine Mengen von *Schleimsäure* und etwas *Traubensäure.* Mit MnO^2 und verdünnter HO,SO^3, oder PbO^2, oder mit KO,Cr^2O^6 und HO,SO^3 erhitzt, liefert er *Ameisensäure.*

Tagelang mit *concentrirter Salzsäure* gekocht, geht der Mannit in das in Aether unlösliche, syrupartige *Mannitan* = $C^{12}H^{12}O^{10}$ über; bei'm Ueberhitzen mit *Buttersäurehydrat* auf 200° bis 250° C. in verschlossener Glasröhre, entsteht neben buttersaurem Mannit das süss-bitter schmeckende, syrupartige *Mannid* = $C^{12}H^{10}O^8$, zwischen 100° und 140° C. etwas flüchtig, löslich in Wasser. Beide, Mannid und Mannitan, sind durch längere Einwirkung von Wasser wieder in krystallisirbaren Mannit zurückführbar.

Mit überschüssiger wässriger HJ von 125° C. Siedepunkt im C^2O^4-strome destillirt, wird der Mannit völlig desoxydirt und liefert ein Destillat von öligem *Hexyljodür* $C^{12}H^{13}J$; denn



$$C^{12}H^{14}O^{12} + 11HJ = 12HO + 10J + C^{12}H^{13}J.$$

(*Erlenmeyer* und *Wancklyn*).

Verbindungen des Mannits mit Basen. Aus einer Lösung des Mannits in Barytwasser scheidet Weingeist weisse Flocken von *Mannit-*

baryt = $4BaO,C^{12}H^{14}O^{12}+10HO$ ab, getrocknet eine glasige zerfliessliche Masse, deren wässrige Lösung bei'm Erhitzen eiweissähnlich gerinnt.

Mannitkalk = $2CaO, C^{12}H^{14}O^{12} + 4HO$ erhält man in Flocken durch Fällung einer filtrirten Lösung von 200 Theilen Mannit und 66 Theilen Aetz-Kalk in 660 Theilen Wasser mittelst Weingeist. Das Gemisch muss vor dem Filtriren mehre Tage lang macerirt werden. Die klare, concentrirte Lösung gerinnt bei 85° C. bis 90° C. zu einer steifen Masse, die bei 50° C. wieder flüssig wird. Der durch Erhitzung abgeschiedene, heiss abfiltrirte Mannitkalk hat die Formel $6CaO, C^{12}H^{14}O^{12}$. Bei'm Verdunsten der davon abfiltrirten Lösung krystallisirt ein Mannitkalk = $CaO, C^{12}H^{14}O^{12}$ (Ubaldini).

Mannitbleioxyd = $4PbO, C^{12}H^{10}O^{8}$ entsteht bei'm Fällen einer concentrirten wässerigen Mannitlösung mit ammoniakalischem Bleiessig; mit Wasser behandelt, gibt der Niederschlag Mannitbleioxyd an dasselbe ab und es bleibt eine Verbindung = $6PbO, C^{12}H^{10}O^{8}$ zurück (Favre).

Eisenoxydsalze werden durch Mannit vor Fällung durch verschiedene Reagentien bewahrt.

Kupferoxydhydrat lösst sich mit blauer Farbe in mannithaltiger KO- oder NaO-lauge; diese Lösung behält ihre blaue Farbe beim Kochen.

Verbindungen des Mannits mit Säuren (Mannitanide).

Man erhält sie meistens durch längeres Erhitzen des Säurchydrats mit Mannit in zerschmolzener Glasröhre bei 100° C. bis 250° C., Entfernung des überschüssigen Mannits durch Waschen mit Wasser und der unverbunden gebliebenen Säure durch verdünnte alkalische Lauge. Die Mannitanide haben viele Aehnlichkeit mit Bitterstoffen, Fetten und Harzen. Durch Behandlung mit starker alkalischer Lauge in der Wärme (durch Verseifung) geben sie Mannitan $C^{12}H^{12}O^{10}$ und ein Alkalisalz der verbunden gewesenen Säure.

Die Mannitschwefelsäuren a) $C^{12}H^{14}O^{12},4SO^{3}$ und b) $C^{12}H^{14}O^{12},6SO^{3}$ entstehen durch einfaches Auflösen des Mannits in concentrirter HO,SO^{3}. Das Barytsalz $3 BaO, C^{12}H^{11}O^{9}, 6SO^{3}$ ist in Wasser löslich.

Salpetersaurer Mannit (sog. Nitromannit) = $C^{12}H^{6}O^{4}, 6NO^{5}$ entsteht bei Einwirkung von 4½ Theilen farbloser Salpetersäure von 1,5 specifischem Gewicht und 10½ Theilen concentrirter Schwefelsäure auf 1 Theil Mannit; beim Verdünnen mit Wasser scheidet er sich aus und wird aus Weingeist umkrystallisirt. Er bildet weisse, seideglänzende Nadeln, die zwischen 68° C. und 72° C. schmelzen und bei'm Erhitzen oder Schlagen mit einem Hammer detoniren. Mittelst $H^{4}NS$, oder essigsauren FeO, oder $H^{4}NO,S^{2}O^{4}$ lässt sich daraus wieder Mannit abscheiden.

Salzsaurer Mannit = $C^{12}H^{8}O^{6},2HCl$ bildet neutrale, farblose Krystalle, löslich in Alkohol und Aether, von aromatischem Geschmack. Die Lösung wird nicht gefällt durch AgO,NO^{5}.

Essigsaurer Mannit = $C^{12}H^{10}O^{8},2C^{4}H^{3}O^{3}$ ist ein neutraler Syrup, von ausserordentlich bitterem Geschmack, kalt ohne Geruch, in der Wärme von Umbelliferen-Geruch. Löslich in Wasser, Weingeist und Aether; letzterer entzieht ihn dem Wasser.

Stearinsaurer Mannit a) $C^{12}H^{10}O^{8},4C^{36}H^{35}O^{3} + 2HO$, b) $C^{12}H^{6}O^{4},6C^{36}H^{35}O^{3}$. Beide gleichen dem Stearin.

Oelsaurer Mannit = $C^{12}H^{10}O^{8},2C^{36}H^{33}O^{3}$, neutral, wachsartig, in der Wärme zu einem gelblichen Oele schmelzend.

Benzoësaurer Mannit a) $C^{12}H^{10}O^{8},2C^{14}H^{5}O^{3}$, ein neutrales, in Fäden ausziehbares Harz, b) $C^{12}H^{6}O^{4},6C^{14}H^{5}O^{3} = C^{96}H^{36}O^{22}$, ein neutrales, festes Harz.

Mannitweinsäure $= 6HO,C^{12}H^{6}O^{4} + 6C^{8}H^{4}O^{10}$, entsteht bei'm Erhitzen von Weinsäure mit Mannit bei 100° C. in offener Schale und bildet eine saure klebrige Masse. Mannitweinsaurer Kalk $= 6CaO,C^{12}H^{6}O^{4} + 6(C^{8}H^{4}O^{10},2HO)$ ist ein weisses, in Wasser leicht lösliches Pulver.

Auch mit Aethern verbindet sich der Mannit. So erhält man den Aethyloxydmannit $= 2C^{4}H^{5}O,C^{12}H^{10}O^{8}$ bei 40 stündiger Einwirkung von Aetzkali, Bromaethyl $C^{4}H^{5}Br$ und wenig Wasser auf Mannit bei 100° C. in zugeschmolzener Röhre, als einen unzersetzt flüchtigen, farblosen Syrup von schwach bitterem Geschmack, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. —

Die Mannitsäure $= 2HO,C^{12}H^{10}O^{12}$ (von Gorup-Besanez), ist eine sauer schmeckende, gummiartige, nicht flüchtige Masse, die sich bei 80° C. bräunt; leichtlöslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether. Reducirt aus Silberlösung Ag und in alkalischer Lösung auch $Cu^{2}O^{2}$ zu $Cu^{2}O$. Wird durch Alkalien gebräunt. Ihr Kalksalz $2CaO,C^{12}H^{10}O^{12}$ ist nach dem Trocknen schwerlöslich in Wasser. Bleiessig fällt die Mannitsäure weiss $= 2PbO,C^{12}H^{10}O^{12}$.

Indiglycin $= C^{12}H^{10}O^{12}$, das nicht gährungsfähige, süsse Spaltungsprodukt des Indicans (nach Schunk), ist isomer mit wasserfreier Mannitsäure.

Dulcit $= C^{12}H^{14}O^{12}$ (Syn.: Dulcine, Dulcose, Melampyrit, Evonymit). Findet sich in süssen Stücken, die von Madagascar in den Handel kommen, ferner in Evonymus europäus und im Kraute von Melampyrum nemorosum. Nach Eichler kocht man das blühende Kraut des letzteren mit Wasser aus, fällt die Abkochung mit Bleiessig (der neben anderen Säuren auch Bernsteinsäure fällt), kocht das Filtrat mit Bleioxyd, entfernt aus dem Filtrate das Blei durch HS und dampft die klare Flüssigkeit zum Syrup ein; bei'm Stehen des letzteren krystallisirt daraus der Dulcit.

Dieser bildet farblose monoklinische Prismen und schmeckt schwächer süss als Milchzucker. Specifisches Gewicht 1,466 bei 15° C. Schmilzt bei 182° C. 1 Theil Dulcit löst sich in 25 bis 30 Theilen Wasser von 15° C. Ohne Rotationsvermögen. Wird durch ammoniakalischen Bleiessig gefällt. Liefert mit NO^{5} behandelt gährungsfähigen Zucker, ansehnliche Mengen von Schleimsäure, kleine Mengen von Traubensäure und etwas Oxalsäure. Mit HI destillirt, gibt er Hexyljodür. Auch sonst dem Mannit ähnlich, namentlich was seine Verbindungsverhältnisse mit Basen und Säuren betrifft. Der salpetersaure Dulcit $= C^{12}H^{8}O^{6},6NO^{5}$ bildet farblose Krystalle, der buttersaure Dulcit $= C^{12}H^{10}O^{8},2C^{8}H^{7}O^{3}$ ist ein farbloses, neutrales, geruchloses und dickes Oel von bittrem Geschmack, wenig löslich in Wasser, leichtlöslich in Weingeist und Aether. Benzoës. Dulcit $= C^{12}H^{10}O^{8},2C^{14}H^{5}O^{3}$ ist terpenthinartig.

Dulcinschwefelsaurer Baryt $= 3BaO,C^{12}H^{12}O^{10},6SO^{3}$ ist gummiartig, in Wasser löslich.

Dulcinbaryt $= 2BaO,C^{12}H^{12}O^{10} + 14HO$ bildet farblose Krystalle.

Dulcitan $= C^{12}H^{12}O^{10}$ ist ein dicker, neutraler Syrup, löslich in HO und Weingeist, unlöslich in Aether. Kocht man 1 Theil Dulcit mit 4 Theilen Wasser und 0,04 Theilen HO,SO^{3}, so bleibt er unverändert; aber mit 0,5 Th. HO,SO^{3} auf 4 Theile Wasser wird er beim Kochen verkohlt.

Isodulcit $= C^{12}H^{14}O^{12} = C^{12}H^{12}O^{10} + 2HO$ (Hlasiwetz u. Pfaundler). Spaltungsprodukt des Quercitrins. Erscheint in, dem Rohrzucker ähnlichen Krystallen, die süsser als Traubenzucker schmecken, bei 105° C. bis

110° C. unter Wasserverlust schmelzen, in 2 Theilen Wasser von 18° C. und auch leicht in absolutem Alkohol sich lösen. Nicht gährungsfähig. Rechtsdrehend. Färbt sich mit HO,SO^3 und mit Alkalien gelb bis braun. Reducirt in alkalischer Lösung Cu^2O^2 zu Cu^2O. (5,288 Gramme Isodulcit wirken hierbei = 5 Grammen Traubenzucker). Mit NO^5 behandelt, gibt er eine der Zuckersäure ähnliche Säure und nur Spuren von Oxalsäure. Rigaud, sowie Dronke und Zwenger erhielten aus Quercitrin durch Spaltung Zucker von andren Eigenschaften, als die des Isodulcit (vergl. Quercitrin).

Quercit = $C^{12}H^{12}O^{10}$ (Berthelot und Dessaignes). Findet sich in den Eicheln (den Früchten von Quercus racemosa und sessiliflora). Neben unbestimmten Mengen von Quercit enthalten die frischen, geschälten Eicheln 32 Procent Wasser, 37 Procent Stärkemehl, 16 Procent Legumin nebst Gerbsäure, 7 Procent gährungsfähigen Syrupzucker, 5 Procent extractive Theile, 3,25 Procent fettes Oel, 2 Procent Cellulose, 0,6 Procent KO-Salze, 0,3 Procent $3CaO,PO^5$ und kleine Mengen von Citronensäure, SiO^2 und Eisenoxyd (Braconnot).

Darstellung. Die frischen, geschälten Eicheln werden zu Brei zerstossen, dieser wird mit etwas Wasser vermischt, filtrirt, das Filtrat zum Syrup eingedunstet, dieser mit starkem Weingeist geschüttelt, der ungelöste Syrup mit wenig Wasser angerührt und zum Krystallisiren des Quercits hingestellt. Die Krystalle werden aus Wasser oder schwachem Weingeist umkrystallisirt.

Eigenschaften. Farblose, luftbeständige, halbdurchsichtige Prismen des 2 und 1 gliedrigen Systems von schwach süssem Geschmack, zwischen den Zähnen knirschend. Schmelzen bei 235° C. unzersetzt, ein Theil sublimirt, der Rest verkohlt bei stärkerer Hitze. Rechtsdrehend; Molekularrotationsvermögen $[\alpha]j = + 33°,5$. Löst sich in 8 bis 10 Theilen kalten Wasser, auch etwas in schwachem Weingeist, nicht in absolutem Alkohol. Widersteht den zersetzenden Einwirkungen der alkalischen Lösung des Kupferoxyds, der Hefe und des faulen Käses. Salpetersäure oxydirt ihn zu Oxalsäure. Ammoniakalischer Bleiessig gibt in Quercitlösung einen weissen Niederschlag von Quercitbleioxyd. Man hat dargestellt: Quercitschwefelsäure, einen harzartigen salpetersauren Quercit, ferner stearinsauren Quercit = $C^{12}H^{10}O^8, 2C^{36}H^{35}O^3$, benzoësauren Quercit und eine Quercitweinsäure, deren Kalksalz = $6CaO,C^{12}H^{10}O^8 + 4C^8H^4O^{10} + 4HO$.

Der gummiartige Quercitbaryt = $BaO,C^{12}H^{12}O^{10} + 2HO$.

Pinit = $C^{12}H^{12}O^{10}$ (Berthelot), in californischer Manna (von Pinus lambertiana); wird durch Behandlung des wässrigen Auszugs mit Knochenkohle und Krystallisation gewonnen. Farblose, mikroskopische, warzig gruppirte Krystalle von rein süssem Geschmack wie Candis, zwischen den Zähnen krachend. Specifisches Gewicht = 1,52. Rechtsdrehend; $[\alpha]j = + 58,6$. Schmilzt noch nicht bei 150° C. Ueber den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, verkohlt er unter Caramelgeruch, selbst im Vacuum. Geht mit Hefe nicht in Gährung über, auch nicht nach dem Kochen mit HCl; reducirt nicht das Kupferoxyd. Ausserordentlich löslich in Wasser, weniger löslich in wässrigem Weingeist, unlöslich in absolutem Alkohol. Alkalien verändern ihn nicht. Aetzkalk löst sich in Pinitwasser leichter, als in reinem Wasser. Ammoniak. AgO,NO^5 wird durch Pinit bei'm Erwärmen reducirt. Ammoniak. Bleiessig fällt $4PbO,C^{12}H^{12}O^{10}$. Benzoësaurer Pinit = $C^{12}H^{10}O^8,2C^{14}H^5O^3$ ist harzartig, löslich in Aether. Pinitweinsaurer Kalk hat die Formel $6CaO, C^{12}H^6O^4 + 6C^8H^4O^{10} + 12HO$.

Erythrit.

Syn.: Erythroglycin, Erythromannit, Phycit.

Formel = $C^8H^{10}O^8 = C^8H^9O^7,HO$.

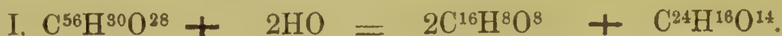
Findet sich in gepaarter Verbindung in der Angolaflechte Roccella fuciformis (Stenhouse) und in der Alge Protococcus vulgaris (Lamy).

Aus der letzteren gewinnt man den Phycit durch Auskochen derselben mit Wasser, Entfärbung des Auszugs mit Kohle, Eindampfen zum Syrup, Vermischen desselben mit Weingeist von 95 Procent, um gummige Theile zu entfernen und Krystallisation (Lamy).

Aus der Angolaflechte erhält man den Erythrit durch Auskochen derselben mit Kalkmilch, mehrstündiges Kochen des Auszugs in offenem Gefässe, Eindampfen bis auf ein kleines Volumen, Entfernung des überschüssigen Kalks durch Kohlensäuregas und Verdunsten des Filtrats zum Syrup. Dieser enthält Erythrit, Orcin, Harz und Farbstoff gelöst. Man schüttelt ihn in einer Flasche mit Aether, welcher Orcin nebst Farbstoff aufnimmt, während in dem Syrupe unter der Aetherschicht Erythrit gelöst bleibt und bei längerem Hinstellen desselben auskrystallisirt (Stenhouse).

Aus dem Erythrin der Roccella = $C^{56}H^{30}O^{28} + 4HO$ erhält man Erythrit und Orcin durch 2 stündiges Erhitzen desselben mit Kalkbrei im Verschlossenen auf 150° C. Mit Wasser behandelt, gehen beide Süssstoffe in Lösung; aus der concentrirten Flüssigkeit krystallisirt zuerst Orcin und die Mutterlauge enthält Erythrit, neben wenig Orcin, das man ihr durch Schütteln mit Aether entzieht (de Luynes).

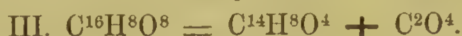
Die Spaltung des Erythrins durch Alkalien geschieht nach den Gleichungen:



I. $C^{56}H^{30}O^{28} + 2HO = 2C^{16}H^8O^8 + C^{24}H^{16}O^{14}$.
Erythrin + Wasser = Orsellinsäure + Pikroerythrin.



II. $C^{24}H^{16}O^{14} + 2HO = C^8H^{10}O^8 + C^{14}H^8O^4 + C^2O^4$
Pikroerythrin + Wasser = Erythrit + Orcin + Kohlensäure.



III. $C^{16}H^8O^8 = C^{14}H^8O^4 + C^2O^4$.

Das Erythrin = dreifach orsellinsaurer Erythrit:
$C^{56}H^{30}O^{28} + 4HO = (C^8H^9O^7,3C^{16}H^7O^7) + 4HO$.

Das Pikroerythrin = einfach orsellinsaurer Erythrit:
$C^{24}H^{16}O^{14} + 2HO = (C^8H^9O^7,C^{16}H^7O^7) + 2HO$.

Eigenschaften des Erythrits. Grosse, diamantglänzende, farblose Krystalle des tetragonalen Systems, neutral, löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether. Verliert bei 100° C. nichts an Gewicht. Schmilzt bei 120° C. Ohne Rotationsvermögen. Färbt sich weder durch Alkalien, noch durch Chlorkalk, verändert nicht die Farbe der $FeCl^3$lösung und fällt nicht die PbO-, CuO- und AgO-Salze. In concentrirter wässriger Lösung mit Platinschwarz zusammengebracht, absorbirt er Sauerstoffgas, wobei die Masse zum Erglühen kommt; in verdünnter Lösung damit zusammengebracht, verwandelt er sich in eine syrupartige Säure.

Mit Kalihydrat geschmolzen, gibt er bei 220° C. Essigsäure und H-gas, bei 240° C. Oxalsäure und Wasserstoffgas.

Mit HI erhitzt, liefert der Erythrit Jodwasserstoff-Butylen = C^8H^8,HI, eine flüchtige, bei 120° C. siedende Flüssigkeit (de Luynes).

Erythritschwefelsaurer Baryt = $3BaO,C^{16}H^{11}S^8O^{25} + 6HO$ (Hesse).

Salpetersaurer Erythrit = $C^8H^6O^4,4NO^5$, detonirende Krystalle.

Berthelot stellte benzoësauren, stearinsauren und weinsauren Erythrit dar.

Lamy's Phycit krystallisirt tetragonal, schmeckt süss und kühlend, zeigt specifisches Gewicht 1,59, schmilzt bei 112° C. und lässt sich theilweise unzersetzt verflüchtigen, wobei er einen Geruch nach geröstetem Mehl oder gebranntem Zucker verbreitet. Wirkt nicht reducirend auf Cu^2O^2, aber wohl, nachdem er stark erhitzt worden ist. Nicht gährungsfähig. Leicht löslich in Wasser, aber nur wenig löslich in absolutem Alkohol. Salpetersäure verwandelt ihn in Oxalsäure.

Der Erythrit steht zwischen Mannit und Orcin (Stenhouse).

Erythrin $= C^{56}H^{30}O^{28} + 4HO =$ dreifach orsellinsaurer Erythrit $= (C^8H^9O^7,3C^{16}H^7O^7) + 4HO$ Syn. Erythrinsäure. Von Heeren in der Angolaflechte (Roccella tinctoria, var. fuciformis) entdeckt, später von Kane, Schunk, Stenhouse und O. Hesse untersucht. Durch Maceration der Flechten mit Kalkmilch, Fällen des Auszugs mit HCl und Umkrystallisiren aus Weingeist zu gewinnen. Kugelig vereinte, weisse Kryställchen, von neutraler Reaction, löslich in 240 Theilen siedenden Wasser, leichtlöslich in Weingeist, schwerlöslich in Aether. Zeigt 2 Modificationen: gewöhnliches Erythrin, das bei 137° C. ohne Zersetzung schmilzt und (durch Behandlung mit Alkalien) aufgelockertes Erythrin, das ebenfalls bei 137° C. schmilzt, aber sich dabei unter starker C^2O^4-Entwickelung zersetzt.

Mit Alkalien und Erdalkalien erwärmt, zerlegt sich das Erythrin in Orsellinsäure $C^{16}H^8O^8$ und in Pikroerythrin $C^{24}H^{16}O^{14}$. (Siehe S. 474).

Bei mehrstündigem Kochen mit Alkohol zerlegt sich das Erythrin unter Bildung von Pikroerythrin und Orsellinsäureäther $C^4H^5O,C^{16}H^7O^7$ (farblosen Blättchen, bei 132° C. schmelzend, unzersetzt sublimirbar und mit KO-lauge gekocht in Orcin $C^{14}H^8O^4$, Alkohol und Kohlensäure zerfallend).

Pikroerythrin $= C^{24}H^{16}O^{14} + 2HO =$ einfach orsellinsaurer Erythrit $= (C^8H^9O^7.C^{16}H^7O^7) + 2HO$. Syn.: Erythrinbitter (Heeren), Amarerythrin (Kane). Zuletzt von Schunk, Stenhouse und Hesse untersucht.

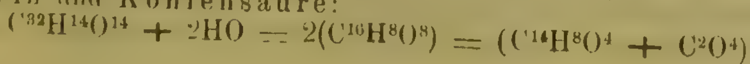
Farblose, an der Luft verwitternde Nadeln von bitterem Geschmack, leicht löslich in reinem Wasser und Weingeist, wenig löslich in Aether. Die wässrige Lösung reagirt sauer und wird durch ammoniakalichen Bleiessig gefällt. Schmilzt bei 158° C. zu farbloser Flüssigkeit. Mit Kalihydrat auf 240° C. erhitzt, entwickelt es H-gas und liefert Wasser, Kohlensäure, Essigsäure, Orcin, und rothbraunes Harz.

$$C^{24}H^{16}O^{14} + (KO,HO) = 2H + (2KO,C^2O^4) + 2(KO,C^4H^3O^3) + C^{14}H^8O^4 + 4HO.$$

Mit Barytwasser gekocht, zerfällt das Pikroerythrin in Erythrit, Orcin und Kohlensäure. (Siehe S. 474).

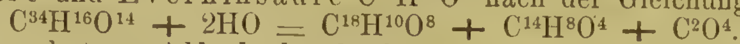
Orsellinsäure $= C^{16}H^8O^8$. Sie bildet farblose Nadeln, ziemlich löslich in Wasser, löslich in Aether, von saurer Reaction, schmilzt bei 176° C. wobei sie sich unter Schäumen in Kohlensäure und Orcin zerlegt. $C^{16}H^8O^8 = C^{14}H^8O^4 + C^2O^4$.

Lecanorsäure $= C^{32}H^{14}O^{14} =$ Orsellinsäureanhydrid $= (C^{16}H^7O^7,C^{16}H^7O^7)$. In Lecanora- und Variolaria-arten 1842 von Schunk entdeckt. Farblose Nadeln, löslich in 2500 Theilen siedenden Wasser, 5 Theilen siedenden Alkohol, 180 Theilen kalten Alkohol und in 80 Theilen kalten Aether, leichtlöslich in Essigsäure, in BaO- und CaO-Wasser. Liefert bei der trocknen Destillation Orcin und brenzliches Oel. Bei'm Kochen mit alkalischen Laugen gibt sie zuerst Orsellinsäure, die dann weiter zerfällt in Orcin und Kohlensäure:



$$C^{32}H^{14}O^{14} + 2HO = 2(C^{16}H^8O^8) = (C^{14}H^8O^4 + C^2O^4)$$

Evernsäure = $C^{34}H^{16}O^{14}$ = orsellinsaure Everninsäure = $(C^{18}H^{9}O^{7},C^{16}H^{7}O^{7})$. Entdeckt von Stenhouse, später von O. Hesse untersucht. Findet sich in Evernia prunastri. Bildet kugelige Krystallanhäufungen, die bei 164° C. schmelzen. Liefert bei der trocknen Destillation Orcin und brenzliches Oel und gibt mit alkalischer Lauge gekocht Orcin, Kohlensäure und Everninsäure $C^{18}H^{10}O^{8}$ nach der Gleichung:



$$C^{34}H^{16}O^{14} + 2HO = C^{18}H^{10}O^{8} + C^{14}H^{8}O^{4} + C^{2}O^{4}.$$

Mit absolutem Alkohol gekocht, zersetzt sich die Evernsäure unter Bildung von gelbem Harz, Orcin und Everninsäureäther $C^{4}H^{5}O,C^{18}H^{9}O^{7}$; (letzterer bildet farblose, bei 56° C. schmelzende Prismen).

Die Everninsäure = $C^{18}H^{10}O^{8}$ erscheint in benzoësäureartigen Krystallen, die bei 157° C. schmelzen, unter Verbreitung eines erstickenden Geruchs sich verflüchtigen und ein farbloses Sublimat geben, von schwach saurem Geschmack; sie ist kaum in kaltem, leicht in kochendem Wasser löslich und leicht löslich in Alkohol und Aether. —

Eine der Evernsäure gleichende Säure, die Gyrophorsäure, schied Stenhouse aus Gyrophora pustulata und Lecanora tartarea ab. Sie gibt mit überschüssiger Kalilauge gekocht ebenfalls Orcin und Kohlensäure und ist desshalb auch als eine Orsellinsäure-Verbindung anzusehen.

Sämmtliche Orsellinsäure- und Orcin- liefernden Flechtenstoffe werden nach Stenhouse aus den entsprechenden Flechten (Arten von Evernia, Gyrophora, Lecanora, Roccella und Variolaria) durch Maceration mit Kalkmilch, Filtriren der Flüssigkeit und Ansäuern des Filtrats mit Salzsäure (oder Behandlung mit Kohlensäure) gewonnen.

Die Hydrate der Flechtenstoffe (die sich meistens wie schwache Säuren verhalten) scheiden sich gallertförmig, aus heissbereiteter weingeistiger Lösung aber krystallinisch ab. Auffallend ist die Leichtigkeit, mit welcher diese Flechtensäuren bei'm Kochen mit Alkohol Naphten bilden (so Lecanorsäureäther, Everninsäureäther). Die farblosen Lösungen des Erythrins und Pikroerythrins, der Lecanorsäure und Orsellinsäure werden durch $Fe^{2}Cl^{3}$ purpurviolett gefärbt, unveränderlich durch $H^{4}NCl$, aber auf Säurezusatz verschwindend.

Die Roccellsäure = $2HO,C^{34}H^{30}O^{6}$, welche in Roccella fuciformis vorkommt, ist keine Orcinverbindung, sondern den Harz-, Talg- und Wachssäuren ähnlich. Sie schmilzt bei 132° C. und liefert bei 280° C. das ölige, neutrale Anhydrid $C^{34}H^{30}O^{6}$.

Ueber Orcin siehe weiter unten.

b) Süssstoffe, in denen ebensoviele Aequivalente Wasserstoff als Sauerstoff vorhanden sind, (sogenannte Kohlenhydrate).

I. Aechte Zucker, durch Hefe in Weingährung versetzbar.

α Gepaarte Süssstoffe, durch Säuren in andere Süssstoffe zerlegbar.

Hierher gehören: Gemeiner Zucker, Larixzucker (Melèzitose), Mykose, Trehalose, Melitose und Milchzucker.

Gemeiner Zucker.

Saccharum. Zucker. Sucre. Sugar.

Syn.: Rohrzucker, Rübenzucker, Ahornzucker, Palmenzucker.

Formel = $(C^{12}H^{11}O^{11},C^{12}H^{11}O^{11})$. Diese Formel hat der bei 100° C. getrocknete weisse Candiszucker. Aequivalent = 342.

Vorkommen. Gemeiner Zucker findet sich im Zuckerrohr (Sacharum officinarum), im Sorgho oder der Zuckerdurrha (Sorghum sacharinum) im nördlichen China und im Innern Afrikas heimisch, in der Runkelrübe (Beta vulgaris L. var. alba silesiaca), in mehren Palmen, so in der javanischen Sagus Rumphii, im Zuckerahorn Nordamerikas (Acer sacharinum), im Johannisbrot (der Frucht von Ceratonia Siliqua), in den Hasselnüssen, Aepfeln, Aprikosen, der Ananas, den Erdbeeren, Orangen, im Nectar der Blüthen, so z. B. indem von Rhododendron ponticum u. s. w.

Darstellung. 1) Aus dem Zuckerrohr.

In Amerika pflanzt man 3 Varietäten desselben: das creolische, batavische und das Otaheiti-Zuckerrohr. Neun Monate nach dem Pflanzen beginnt das Rohr sich zu entblättern und zur Zeit der Reife bleibt nur noch ein Strauss von Endblättern übrig. Die Blüthe tritt nach Verlauf eines Jahres ein. Viele Pflanzer schneiden das Rohr 2 bis 3 Monate vor der Blüthe, weil sie beobachtet haben, dass der Zucker mit dem Erscheinen der Blüthe sich vermindert; andere schneiden 1jähriges, noch andere 15 bis 16 Monate altes Rohr. Je höher die mittlere Temperatur der Gegend, um so rascher reift das Rohr. (Bei 25°,6 C. nach 12 Monaten, bei 23°,2 C. nach 14 und bei 19°,2 C. nach 16 Monaten).

Die Höhe des Rohrs beträgt bis 5 Meter, im Mittel nur 3,5 Meter. Man schneidet es dicht über der Wurzel ab, entfernt die Blätterbüschel und schafft es zur Mühle, wo es zwischen eisernen Walzen zerquetscht wird. Die Pressrückstände (Bagasse) dienen als Brennmaterial und die Blätterbüschel zur Fütterung. Der ausgepresste Saft wird entweder unter Zusatz von etwas Kalkmilch oder ohne solchen zum Sieden erhitzt, abgeschäumt, nach einander in mehren Kesseln concentrirt, hier und da durch Knochenkohle entfärbt und zum Krystallisationspunkte verdampft, was jetzt auch theilweise in Vacuumpfannen geschieht. Nach der Krystallisation wird der Syrup in durchlöcherten Kästen abtropfen gelassen und der Rest des Syrups durch Decken mit feuchtem Thon entfernt. Zuletzt wird der Zucker auf Trockenböden getrocknet. Je nach der Farbe sondert man ihn in weissen, gelben und braunen Zucker. Er wird gewöhnlich in Kästen zu 400 Pfund gepackt nach Europa zum Raffiniren gesendet. Der unkrystallisirbare Syrup dient theilweise zur Rumfabrikation.

Nach den Analysen von Casaseca, Dupuy und Peligot enthält das frische Zuckerrohr 18 bis 20 Procent krystallisirbaren Zucker, durchaus frei von Syrupzucker, 10 bis 16 Procent zellige und holzige Theile, kleine Mengen Albumin und Fett, 0,4 Procent Salze und Kieselerde und 66 bis 72 Procent Wasser; aber weder Gummi noch Schleim, sondern nur noch eine kleine Menge unbestimmter zerfliesslicher organischer Substanz. Nach der früheren, unvollkommenen Gewinnungsmethode wurden nur 8 Procent Zucker aus dem frischen Rohre gewonnen; gegenwärtig ist die Ausbeute grösser.

2) Aus der Zuckerrübe.

Zur Zuckergewinnung dient die weissschalige, schlesische Rübe. Die ausgewachsenen, $1\frac{1}{2}$ bis 3 Pfund schweren Rüben, (welche nicht im frisch gedüngten Lande gewachsen sein dürfen) enthalten gegen 12 Procent gemeinen Zucker, ausserdem eiweissartige Substanzen, Pectinstoffe, Farbstoffe, Salze und Wasser. Vorzugsweise 3 Darstellungsmethoden sind im Grossen zur Zuckergewinnung versucht worden: 1) die frischen Rüben zu zerreiben und den Saft kalt auszupressen, 2) die in Scheiben geschnittenen Rüben mit Wasser auszulaugen (Macerationsverfahren) und 3) die zerschnittenen Rüben in erwärmter Luft zu trocknen, dann zu zerreiben und mit Wasser auszulaugen.

Nur die erste Methode hat sich bis jetzt bewährt, bei der zweiten bereiten die Pectinsubstanzen und bei der dritten die Veränderung des Zuckers durchs Trocknen Hindernisse.

Man wäscht die Rüben (in Champonnois Lattentrommel), zerreibt dieselben (mittelst der Reibcylinder Thierrys, wobei mechanische Vorrichtungen, Poussoirs, das Andrücken der Rüben an die Reibfläche bewirken) und unterwirft den Brei der Wirkung kräftiger hydraulicher Pressen. Wie der Saft des Zuckerrohrs, verändert sich auch der Saft der Zuckerrübe sehr schnell in Berührung mit der Luft, unter Verminderung seines Gehaltes an krystallisirbarem Zucker. Desshalb entfernt man durch Erhitzung, unter Zusatz von Kalkmilch, so rasch als möglich die eiweissartigen Substanzen (Läuterung des Saftes, défècation). Sobald die Temperatur des Saftes auf 70° C. gestiegen ist, rührt man eine gewisse Menge Kalkmilch (im Anfang der sogenannten Campagne im Spätherbst weniger, als gegen Ende derselben im März) hinzu; sobald der Saft zu kochen beginnt, erniedrigt man die Temperatur, entfernt den Schaum und erhält nach 1stündiger Ruhe einen hellgelben, völlig klaren Saft (Klärsel). Der abgeschiedene Eiweisskalk dient nach dem Auspressen als Dünger für Rüben; die Rübenpressrückstände benutzt man als Futter für Rindvieh und bewahrt sie zu diesen Zwecken in Cisternen auf. Das Klärsel wird jetzt auf ein mit gekörnter Knochenkohle versehenes Filter gebracht, dessen Kohle schon zur Entfärbung des concentrirten Syrups der vorhergehenden Kochung gedient hatte. Der filtrirte Saft gelangt nun in eine unterhalb des Läuterkessels befindliche Pfanne, worin er rasch bis auf 1,12 bis 1,13 specifisches Gewicht oder zu einem Syrup von 27 bis 30 Procent Zuckergehalt eingedampft wird. Den soweit concentrirten Syrup lässt man in Gefässe fliessen, in denen er nach mehrstündiger Ruhe einen reichlichen Absatz bildet, von welchem man den Syrup abgiesst.

In manchen Fabriken wird aus dem geläuterten Safte der überschüssig zugesetzte Kalk durch eine Behandlung mit Kohlensäuregas entfernt, gewöhnlich überlässt man diese Entfernung des Kalks der Knochenkohle, durch welche der bis auf das specifische Gewicht 1,23 concentrirte Saft filtrirt wird. Die hierzu benutzte Kohle hat noch ihre volle entfärbende Kraft und wird vorher mit Wasser benetzt. Der durchgelaufene, geklärte und entfärbte Syrup wird zuletzt in Vacuumpfannen (bei Temperaturen von 60° C., während unter gewöhnlichem Luftdruck der Saft bei 110° C. sieden würde) zum Krystallisirpuncte eingedampft.

Die in der Ruhe ausgeschiedenen, zarten Krystalle werden theils in Schützenbach'schen Kästen, theils unter Anwendung von Centrifugalmaschinen vom Syrup getrennt. Durch Einkochen des Syrups gewinnt man weitere Mengen krystallisirbaren Zuckers, die gefärbter sind als die ersten Krystallisationen. Den unkrystallisirbaren Syrup verarbeitet man auf Weingeist und Pottasche. Die gebrauchte Knochenkohle wird wieder zum Entfärben tauglich gemacht (wiederbelebt), indem man sie durch Gährungsprocesse von den absorbirten organischen Stoffen und durch verdünnte Salzsäure von dem aufgenommenen Kalke befreit, mit Wasser wäscht, trocknet und im Verschlossenen glüht. Die Ausbeute an Zucker war früher nur gegen 5 Procent, erreicht jetzt aber 8 bis 9 Procent.

Im deutschen Zollvereine verarbeiteten im Jahre 1863/1864 die vorhandenen 253 Rübenzuckerfabriken 40,000,000 Centner Rüben auf Zucker; Oestreich im Jahre 1862/1863 gegen 21,000,000 Centner Rüben und es gewann daraus 7 Procent Rohzucker = 1,460,000 Centner Zucker; Russland 1861/1862 gegen 15,000,000 Centner Rüben und daraus gegen 870,000 Centner Zucker. Ganz Europa producirte 1859/1860 gegen 300 Millionen Kilogramme Rübenzucker.

3) Aus dem Zuckerahorn. Man bohrt die Bäume im Frühjahre an, fängt den Saft auf, dampft ihn im Kessel zum Syrup ein, nimmt den Kessel vom Feuer und rührt den Syrup bis zum Erkalten, wo derselbe krystallinisch erstarrt. Das Holz des Zuckerahorns dient zur Pottaschebereitung,

Reinigung des Rohzuckers. Die Verunreinigungen desselben bestehen in Eiweiss, Farbstoffen (beide zusammen 1—1½ Proc. betragend), Aschenbestandtheilen (0,5 bis 2 Procent) und Wasser (3 bis 7 Procent).

In den Zuckerraffinerien wird der aus Rohr und Rüben gewonnene Rohzucker in Wasser gelöst die Lösung mit eiweisshaltiger Flüssigkeit (Ochsenblut) erhitzt, durch Knochenkohle entfärbt und zur Krystallisation eingedampft. In kegelförmigen, aus unglasirtem Thon oder in, aus Kupferblech gefertigten Formen, die an der nach unten gerichteten Spitze eine mit Stöpsel verschlossen gehaltene Oeffnung haben, geschieht die Trennung der Kryställchen vom Syrup. Nach dem Erstarren wird der Stöpsel entfernt, der Syrup abtropfen gelassen und durch gesättigte reine Zuckerlösung völlig deplacirt. In stark geheitzten Trockenstuben wird der weissgewordene Zucker getrocknet und erscheint, aus den Formen genommen, als Hutzucker (der weisseste als Raffinade, der weniger weisse als Melis).

Die grossen Krystalle des Zuckers, den Candis, erhält man durch langsames Verdunsten eines auf das specifische Gewicht von 1,34 concentrirten Zuckersyrups.

Eigenschaften des gemeinen Zuckers. Krystallisirt in Formen des monoklinischen (zwei- und eingliedrigen) Systems, gewöhnlich in farblosen, durchsichtigen, hemiedrischen schiefen rhombischen Säulen. Sehr hart, leicht zu pulvern; leuchtet bei'm Zerstossen im Dunkeln. Schmeckt rein süss und ist geruchlos. An trockner Luft unveränderlich. Specifisches Gewicht 1,607. Bei gewöhnlicher Temperatur erfordert er ⅓ seines Gewichts Wasser zur Lösung; heisses Wasser lösst ihn in jedem Verhältnisse.

Specifisches Gewicht wässriger Zuckerlösungen bei 15° C.

100 Gewichtstheile Zucker, gelöst in

Wasser	50—	100—	140—	180—	200—	250—	450—	650—	945—	2445 Gth.
Sp.G.	1,345—	1,257—	1,200—	1,176—	1,170—	1,147—	1,089—	1,063—	1,045—	1,018

1 Theil Zucker lösst sich in 80 Theilen siedenden absoluten Alkohol und in 4 Theilen Weingeist von 0,83 specifischem Gewicht. In Aether ist er unlöslich.

Rechtsdrehend. Das Rotationsvermögen des Zuckers, bezogen auf die Uebergangsfarbe, ist $[\alpha] = + 73^{\circ},8$; es ändert sich nicht merklich mit der Temperatur und mit der Dauer der Aufbewahrung seiner Lösung (Berthelot). Beobachtet man dennoch eine Veränderung, so sind Schimmelbildungen die Ursache derselben, welche den Rohrzucker in seiner wässrigen Lösung schon bei 15° bis 30° C. in linksdrehenden Zucker verwandeln. Antiseptische Mittel, z. B. Kreosotlösung, hindern diese Umwandlung. (Béchamp).

Verdünnte Säuren wandeln den Zucker schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher in der Wärme, in ein Gemenge aus gleichen Aequivalenten linksdrehenden Fruchtzuckers und rechtsdrehenden Krümelzuckers um. (Umgewandelter Zucker, sucre interverti, Invertzucker).

Das Rotationsvermögen dieses Gemenges ist bei 14° C. [α] = — 28°,0; es vermindert sich rach mit der Temperaturerhöhung, sinkt bei 52° C. auf die Hälfte, wird bei 86° C. gleich Null und ändert dann das Zeichen (Dubrunfaut).

Mit Bierhefe in Berührung, verwandelt sich der gemeine Zucker in wässriger Lösung zuerst in das ebengenannte Gemenge aus Krümelzucker und Fruchtzucker und erleidet dann die Alkoholgährung. Auch ein wässriger Hefenauszug bewirkt die Umwandlung des Zuckers in Krümel- und Syrupzucker. Alkalien allein oder alkalische weinsaure Kupferoxydlösung verwandeln den gemeinen Zucker selbst bei 100° C. nicht merklich.

Mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, entsteht bei Abkühlung eine gepaarte Zuckerschwefelsäure; bei ungehinderter Temperaturerhöhung schwärzt sich die Masse, unter Entwicklung von schwefliger Säure und Ameisensäure.

Mit verdünnten Mineralsäuren längere Zeit gekocht, liefert der Zucker schwarze Huminsubstanzen.

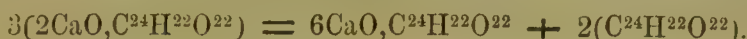
Salmiak, mit einer Zuckerlösung 4 Stunden lang auf 100° C. erhitzt, bewirkt ebenfalls eine Schwärzung desselben. Aehnlich wirken Chlorbaryum und Chlorcalcium, nur schwächer. Die Einwirkung der Säuren und der genannten Chlormetalle besteht anfangs in einer Einführung von Wasser in den Zucker, aus $2C^{12}H^{11}O^{11}$ wird $2C^{12}H^{12}O^{12}$, später in einer Wasserentziehung, wodurch schwarze Humuskörper entstehen.

Mit Alkalien, Erdalkalien und Bleioxyd geht der Zucker Verbindungen ein, die Sacharate, aus denen unveränderter Zucker wieder abgeschieden werden kann. In einer weingeistigen Lösung des Zuckers bewirken concentrirte Kali- und Natronlauge klebrige Niederschläge von Zuckerkali und Zuckernatron. In wässrigen Lösungen dieser Alkalisacharate löst sich frischgefälltes Kupferoxydhydrat mit lasurblauer Farbe auf. Erst nach langem Kochen beginnt diese Lösung rothes Kupferoxydul abzuscheiden. Indigblau wird von Kalizuckerlösung entfärbt.

Eine Lösung von 2 Theilen Zucker in 4 Theilen Wasser, mit einem Gemisch von 1 Theil Baryt und 3 Theilen Wasser versetzt, erstarrt zu einem Krystallbrei von Zuckerbaryt = $2BaO,C^{24}H^{22}O^{22}$. Die glänzend weissen Blättchen desselben lösen sich erst in 50 Theilen Wasser von 15° C. und werden durch Kohlensäure in kohlensauren Baryt und freien Zucker zerlegt. (Darauf gründet sich Dubrunfauts Methode, den Rest von krystallinischem Zucker aus Melasse abzuscheiden).

Gelöschter Aetzkalk lösst sich in grosser Menge in einer wässrigen Zuckerlösung. Aus der klarfiltrirten Lösung fällt Alkohol einen amorphen, weissen Zuckerkalk, der getrocknet brüchig wird und die Formel $2CaO, C^{24}H^{22}O^{22}$ besitzt. Derselbe ist sehr löslich in kaltem Wasser. Die Lösung trübt sich in der Hitze und gerinnt wie eine Eiweisslösung; bei'm Erkalten wird die Mischung wieder völlig klar. Der in der Hitze entstandene Niederschlag lässt sich von der Flüssigkeit trennen, wenn man das Filter mit sie-

dendem Wasser heiss erhält. Einmal von der Mutterlauge getrennt ist dieser Zuckerkalk beinahe unlöslich in kaltem und heissem Wasser. Seine Formel $= 6CaO,C^{24}H^{22}O^{22}$. Die Bildung dieser Verbindung geht nach der Gleichung vor sich:



$$3(2CaO,C^{24}H^{22}O^{22}) = 6CaO,C^{24}H^{22}O^{22} + 2(C^{24}H^{22}O^{22}).$$

Nach Peligot löst sich um so mehr Kalk in einer wässrigen Zuckerlösung, je concentrirter diese ist.

Enthält z. B. die Lösung auf 100 Theile Wasser 40 Theile Zucker, so kommen auf 100 Theile gelösten Zucker 26,4 Theile gelöster Kalk; sind aber auf 100 Theile Wasser nur 5 Theile Zucker vorhanden, so kommen auf 100 Theile gelösten Zucker nur 18 Theile gelöster Kalk. Die gesättigtste Verbindung, welche auf nassem Wege erhalten werden kann, nähert sich der Formel $4CaO,C^{24}H^{22}O^{22}$, ohne sie jedoch völlig zu erreichen. Peligot empfahl, den Zuckerkalk zur Gewinnung des krystallisirbaren Zuckers aus Melassen, anstatt des giftigen Barytsalzes von Dubrunfaut zu benutzen.

Auf die Unveränderlichkeit des Zuckerkalks bei'm Aufbewahren will Maumené ein Verfahren der Zuckergewinnung gründen.

Zuckerbleioxyd $= 4PbO,C^{24}H^{18}O^{18}$. (Bei 160° C. getrocknet). Entsteht bei Digestion von Bleioxyd mit concentrirter, wässriger Zuckerlösung und fällt nieder bei'm Vermischen der letzteren mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung. Unlöslich in kaltem, etwas löslich in heissem Wasser und daraus in nadelförmigen Krystallen anschiesend.

Chlornatrium, Chlorkalium und Chlorammonium geben mit Zucker zerfliessliche Verbindungen. Die Kochsalzverbindung $= NaCl, C^{24}H^{22}O^{22}$ krystallisirt, zerfliesst aber bald. Für jedes Pfund Kochsalz in dem Rübensafte bleiben 6 Pfund Zucker unkrystallisirbar in der Melasse zurück, weshalb bei'm Rübenbau frische Düngung zu meiden ist (Liebig).

Salpetersäurezucker entsteht bei Einwirkung eines Gemisches von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure auf Zucker in der Kälte. Er ist eine farblose, harte, geschmacklose Masse, unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist, bei'm Erhitzen detonirend (Schönbein).

Zucker mit Salpetersäure bei etwa 50° C. behandelt, gibt Zuckersäure, damit gekocht hingegen Oxalsäure.

Mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure erhitzt, liefert der Zucker Ameisensäure.

Mit Kalihydrat geschmolzen, gibt er Propionsäure und Essigsäure und bei stärkerer Einwirkung Oxalsäure und Kohlensäure.

Zucker und Weinsäure mit einander auf 100° C. erhitzt, geben Zuckerweinsäure, in welcher umgewandelter Zucker vorhanden sein muss, da sie das Kupferoxydkali zu Kupferoxydul reducirt. Der zuckerweinsaure Kalk $= 2CaO,C^{12}H^{10}O^{10},2C^{8}H^{4}O^{10}$ (Berthelot).

Der Zucker schmilzt bei 160° C. zu einer dicken, durchsichtigen Flüssigkeit, welche rasch abgekühlt zu einer glasigen Masse erstarrt, zu Gerstenzucker. Dieser amorphe Zucker schmilzt schon bei 90° C. bis 100° C. (Wöhler). Bei'm Aufbewahren geht er in krystallinischen Zucker zurück, sogenanntes Absterben des Gerstenzuckers.

Nach Gelis zerlegt sich der schmelzende Zucker bei 160° C. in Sacharid $= C^{12}H^{10}O^{10}$ und Krümelzucker $= C^{12}H^{12}O^{12}$



$$(C^{12}H^{11}O^{11},C^{12}H^{11}O^{11}) = C^{12}H^{10}O^{10} + C^{12}H^{12}O^{12}$$

Der geschmolzene Zucker ist nur zur Hälfte gährungsfähig und reducirt nur halb so viel Kupferoxyd zu Oxydul, als eine gleiche Menge Krümelzucker. Die Lösung des Sacharids bleibt bei'm Abdampfen syrupartig.

Bei 190° C. zersetzt sich der Zucker unter Bildung brauner, saurer Röstungsproducte, des Caramelans = $C^{24}H^{18}O^{18}$, Caramelen's = $C^{72}H^{50}O^{50}$ und Caramelins = $C^{192}H^{102}O^{102}$ (Gélis). Bei 250° — 300° C. destilliren Aldehyd, Essigsäure, Aceton, Furfurol und Theer, während gegen 33 Procent Kohle hinterbleiben.

Anwendung des Zuckers in der Pharmacie. Zum Versüssen der Arzneien, theils in Syrupform, theils als Pulver; zur Bereitung von Oelzucker, Latwergen, Conserven, Morsellen, Zeltchen und Pastillen. Eisenoxydulpräparate schützt der Zucker vor der höheren Oxydation.

Prüfung. Der Zucker muss rein weiss und trocken sein, von rein süssem Geschmack und ohne Geruch. Er darf, auf Platinblech verbrannt, keinen Rückstand hinterlassen; ein solcher kann aus kohlensaurem Kalk bestehen. Auf einen Kupfer-, Zink-, oder Barytgehalt ist zu prüfen, theils die wässrige Lösung des Zuckers, theils dis Asche desselben. Zur Verdeckung der gelblichen Farbe des Melis hat man demselben wohl hier und da Ultramarin zugesetzt, was zwar nicht gefährlich, aber immerhin unstatthaft ist.

Larixzucker oder Melèzitose (Berthelot).

Formel = $C^{24}H^{22}O^{22} + 2HO$, des bei 110° C. getrockneten = $C^{24}H^{22}O^{22}$.

In der Manna von Briançon, d. i. einer süssen Ausschwitzung des Lärchenbaums (franz. melèze) und aus derselben durch siedenden Alkohol ausziehbar. Krystallisirt in sehr kleinen, harten, glänzenden Prismen, denen des Rohzuckers ähnlich, aber von viel schwächer süssem Geschmack als Candis. Verliert bei 110° C. etwa 4 Procent Wasser, schmilzt bei 140° C. und zersetzt sich bei etwa 200° C. Abgekühlt, erstarrt der geschmolzene Larixzucker zur glasigen Masse. Sehr löslich in Wasser; die concentrirte Lösung bildet einen Syrup. Beinahe unlöslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Rechtsdrehend; $[\alpha]\ j = + 94°,1$ (also um $^1/_4$ stärker als Rohrzucker). Verdünnte Schwefelsäure verwandelt ihn (langsamer als den Rohzucker) in einen dem Traubenzucker gleichenden Zucker. Concentrirte Schwefelsäure verkohlt ihn schon bei mittler Temperatur. Bierhefe versetzt die Larixzuckerlösung nur langsam in Gährung und diese ist unvollständig; durch verdünnte Säuren umgewandelt, wird das süsse Product rasch und vollständig durch Hefe in Alkohol und CO^2 zerlegt. Salpetersäure oxydirt den Larixzucker zu Oxalsäure. Gegen Cu^2O^2 und Kali, gegen Alkalien allein und gegen Bleiessig verhält er sich wie der gemeine Zucker.

Mutterkornzucker (Wiggers) oder Mykose (Mitscherlich).

Formel = $C^{24}H^{22}O^{22} + 4HO$ (des lufttrockenen); des bei 130° C. getrocknetem = $C^{24}H^{22}O^{22}$ (Mitscherlich).

Zu seiner Abscheidung wird das gepulverte Mutterkorn (Secale cornutum) durch Aether vom Fett befreit, dann mit Alkohol ausgekocht, von dem Auszuge der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser behandelt und die wässrige Lösung zum Syrup eingedunstet, aus welchem bei längerem Stehen Krystalle des Mutterkornzucker anschiessen (Wiggers).

Mitscherlich fällte die wässrige Abkochung des Mutterkornpulvers mit Bleiessig, behandelte das Filtrat mit HS und dampfte die von PbS getrennte Flüssigkeit zum Syrup, der dann bei'm Stehen Krystalle gab, (aus 2 Kilogramm Mutterkorn nur 2 Gramme Mykose; das Mutterkorn von 1856 gab gar keine solche, sondern statt ihrer Mannit.)

Eigenschaften. Die Mykose krystallisirt in farblosen, rhombischen Prismen von süssem Geschmack ist sehr leicht in Wasser löslich und bildet damit einen Syrup. Siedender Alkohol löst weniger als 1/100 derselben.

Schmilzt bei 100° C. im Krystallwasser, verliert dieses bei 130° C. unter Festwerden; erst bei 210° C. schmilzt die blasige Masse wieder und verkohlt bei stärkerer Hitze unter Caramelgeruch. Rotationsvermögen der krystallisirten Mykose [α] = + 173°,2 (Mitscherlich). Mit verdünnter SO^3 längere Zeit gekocht, liefert die Mykose gährungsfähigen Krümelzucker. Wird durch kochende Natronlauge nicht gebräunt, das alkalische Gemisch löst CuO,HO mit tiefblauer Farbe und scheidet selbst beim Sieden kein Cu^2O aus. Mit Salpetersäure gekocht, gibt die Mykose Oxalsäure. In concentrirter Salpetersäure HO,NO^5 gelöst, liefert sie salpetersaure Mykose, durch Wasser als klebrige Masse fällbar, leichtlöslich in Alkohol und Aether und beim Erhitzen verpuffend.

Trehalose = $C^{24}H^{22}O^{22}$ + 4HO (Berthelot).

Findet sich in der Trehala, einer in der Türkei als süsses Genussmittel benutzten, mannaartigen Substanz, die von einem Insekt, Larinus nidificans (Familie der Curculioniden) auf Kosten einer Echinopsart (Familie der Cynareen) gebildet wird. Guibourt beschreibt die Trehala als weissliche, eiförmige, hohle, aussen höckerig warzige, innen glatte Cocons, die mit Wasser übergossen zu schleimigem Brei aufquellen und ein eigenthümliches Amylum, sodann Gummi und den von Berthelot entdeckten Trehalazucker (die Trehalose) enthalten. Dieser lässt sich durch siedenden Alkohol ausziehen und durch Verdunstung des Auszugs aus dem hinterbleibenden Syrup in Krystallen erhalten, deren Lösung durch Behandlung mit Knochenkohle farblos wird.

Die Trehalose bildet farblose, glänzende, rectanguläre Octaëder von weniger süssem Geschmack als Candis, bei'm Zerbeissen krachend. In warmer Sommerluft verlieren die Krystalle 5 Procent Wasser und werden zu $C^{24}H^{22}O^{22}$ + 2HO; bei 97° C. entweichen 9,7 Procent (= 4HO) und es bleibt wasserfreie Trehalose $C^{24}H^{22}O^{22}$. Auf dem Grunde einer langen Proberöhre erhitzt, schmilzt sie im Krystallwasser bei 100° C., in einer Porzellanschale erst zwischen 120° C. bis 140 C., kann aber oft noch bei 180° C. fest bleiben. Einmal geschmolzen, verliert sie den Rest des Krystallwassers unter Aufblähen, wobei sie immer zäher, jedoch nicht wieder völlig fest wird. Abgekühlt, erstarrt sie zu einer dem Gerstenzucker ähnlichen Masse. Zwischen 180° C. und 200° C. noch unzersetzt; über 200° C. schwärzt sie sich unter Caramelgeruch.

Sehr löslich in Wasser, concentrirt damit einen Syrup bildend. Beinahe unlöslich in kaltem, ziemlich löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Aether. Rechtsdrehend. Das Molecularrotationsvermögen der krystallinischen Trehalose $C^{24}H^{22}O^{22}$ + 4HO ist [α] j = + 199°, das der wasserfreien Trehalose $C^{24}H^{22}O^{22}$ ist [α] j = + 220°. Es variirt kaum mit der Temperatur und auch die auf 180° C. erhitzt gewesene Trehalose zeigt noch dasselbe Drehungsvermögen. Während der Rohzucker durch verdünnte Mineralsäuren fast augenblicklich in ein linksdrehendes Gemisch gleicher Aequivalente starklinksdrehenden Syrupzuckers und rechtsdrehenden Traubenzuckers umgewandelt wird, verwandeln dieselben Säuren die Trehalose selbst bei 100° C nur erst nach mehrstündigem Kochen in einen einzigen rechtsdrehenden Zucker, 4 mal weniger activ als Trehalose gegen polarisirtes Licht; dieser aus Trehalose entstandene Zucker ist körnig krystallisirt und wohl mit dem

Traubenzucker identisch. Mit Bierhefe gährt wässrige Trehalose nur äusserst langsam, unregelmässig und unvollständig. Mit verdünnter SO^3 gekocht und nach Entfernung der SO^3 mit Hefe angestellt, geht sie rasch in Gährung und zerfällt vollständig in Alkohol und Kohlensäure. Alkalien bräunen die Trehalose nicht; sie reducirt nicht das Kupferoxyd. Sie wird bei'm Erwärmen durch rauchende HCl und concentrirte HO,SO^3 geschwärzt. Salpetersäure oxydirt sie zu Oxalsäure (bildet keine Schleimsäure).

Buttersaure Trehalose = $C^{12}H^8O^8,2C^8H^7O^3$ ist eine neutrale bitterschmeckende Flüssigkeit, wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; mit Alkohol und Salzsäure gekocht, liefert sie Butteräther.

Stearinsaure Trehalose ist neutral, dem Stearin ähnlich (Berthelot).

Melitose = $C^{24}H^{22}O^{22} + 6HO$ (Berthelot).

In der von einer Eucalyptusart auf Vandiemensland stammenden australischen Manna; daraus durch heisses Wasser ausziehbar und durch Knochenkohle zu entfärben. Die Melitose bildet matte, durcheinandergewebte, feine Nadeln von sehr schwach süssem Geschmack. Bei 100° C. verliert sie 9,2 Proc. Wasser (4HO), bei 132° C. noch 3,6 Procent, im Ganzen 12,8 Procent (6HO); hierbei beginnt sie schon, sich zu verändern und wird gelb. Stärker erhitzt, verkohlt sie unter Caramelgeruch.

In der Löslichkeit dem Mannit ähnlich; sie bildet mit Wasser keinen Syrup. Rechtsdrehend; für $C^{24}H^{22}O^{22}$ ist $[\alpha]$ j = + 102°. Mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, vermindert sich das Drehungsvermögen um $^2/_5$, indem $[\alpha]$ j = + 63° wird. Mit Bierhefe geht Melitoselösung direkt in Gährung; allein nur die Hälfte der Melitose zerfällt dabei in Alkohol und Kohlensäure; die andere Hälfte bleibt als syrupartiges, süsses Eucalyn in Lösung, das der geistigen Gährung nicht fähig ist:



$$C^{24}H^{22}O^{22} + 2HO = C^{12}H^{12}O^{12} \text{ (Eucalyn)} + 2C^4H^6O^2 + 2C^2O^4.$$

Mit verdünnter SO^3 auf 100° C. erhitzt, zerfällt die Melitose rasch in gleiche Aequivalente Krümelzucker und Eucalyn. $C^{24}H^{22}O^{22} + 2HO = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{12}H^{12}O^{12}$. Melitoselösung wird durch ammoniakalischen Bleiessig gefällt. Mit NO^5 gekocht, liefert sie Schleimsäure und Oxalsäure. Mit Alkalien gekocht, färbt sie sich nicht.

Das Eucalyn, bei 100° C. getrocknet = $C^{12}H^{12}O^{12}$, bleibt in Lösung, nachdem eine Melitoselösung durch Hefe die Alkoholgährung erlitten hat. Es bildet einen schwach süssen, neutralen Syrup, dessen Drehungsvermögen $[\alpha]$ j = + 65°. Reducirt in alkalischer Lösung das Cu^2O^2 zu Cu^2O und wird durch Alkalien gebräunt. Concentrirte SO^3 und HCl zerstören es und NO^5 führt es in Oxalsäure über. Es wird selbst durch Erwärmung mit verdünnter SO^3 nicht gährungsfähig.

Milchzucker.

Saccharum Lactis. Sucre de Lait. Sugar of Milk.

Syn.: Lactine. Manna seu nitrum seri lactis. Sal lactis. Galacticum Bartoletii.

Formel = $C^{24}H^{22}O^{22} + 2HO$ (bei 100° C. getrockneter Milchzucker); $C^{24}H^{22}O^{22}$ (der bei 130° C. bis 145° C. getrocknete Milchzucker). Aequivalent des ersteren = 360.

Geschichtliches. Siehe S. 463.

Vorkommen. In der Milch der Säugethiere, auch der fleischfressenden; in der Kuhmilch zu 4 bis 6 Procent.

Abscheidung. Man bringt die Kuhmilch durch Lab zum Gerinnen und concentrirt die von Casein und Butterfetten befreiten süssen Molken durch Verdunstung. Der auskrystallisirte Milchzucker wird durch Auflösen in heissem Wasser, Behandlung der Lösung mit frischgeglühter Holzkohle oder mit Knochenkohle und Umkrystallisiren gereinigt. Die Cantone Bern und Luzern, das Entlibuch, Lothringen und Holland liefern Milchzucker in den Handel. Durch wiederholtes Fällen seiner heissbereiteten wässrigen Lösung mit Weingeist wird er völlig rein erhalten (Krause und Städeler). Zur Nachweisung des Milchzuckers in sauer reagirender Milch oder Molke muss vor dem Abdampfen die freie Säure durch MgO,CO^2 abgestumpft werden. Dem Abdampfrückstande entzieht man durch kalten Weingeist alles darin Lösliche, kocht ihn dann mit Wasser und verdunstet die wässrige Lösung zur Krystallisation (Bensch).

Eigenschaften. Der Milchzucker krystallisirt in spiegelnden, halbdurchsichtigen bis weissen Prismen des 2- und 2gliedrigen Systems; die Krystalle sind gewöhnlich zu harten Rinden oder auf dem Querbruch concentrisch-strahligen Cylindern verwachsen. Specifisches Gewicht = 1,534 bei 14° C. Sehr hart und bei'm Zerbeissen krachend. Ohne Geruch. Als Pulver von schwach süssem Geschmack; die concentrirte Lösung schmeckt süsser als das Pulver. Die durch längere Einwirkung von Wasser auf überschüssiges Milchzuckerpulver bei 10° C. entstandene Lösung enthält 14,6 Procent Milchzucker $C^{24}H^{24}O^{24}$ und zeigt 1,055 specifisches Gewicht. Der Verdunstung überlassen, wird sie nicht syrupartig; sie beginnt Krystalle abzuscheiden, sobald sie das specifische Gewicht 1,063 erreicht hat und 21,6 Procent Milchzucker enthält (Dubrunfaut). Unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Die Milchzuckerlösung besitzt frischbereitet ein um $^8/_5$ stärkeres Rotationsvermögen nach Rechts, als sie sich nach einigem Stehen oder nach dem Erwärmen bewahrt. Sie vermindert ihr Drehungsvermögen langsam bei 0° C., rascher bei'm Erwärmen und innerhalb 2 Minuten bei'm Kochen auf das von $[\alpha]\,j = + 56^0{,}4$ für krystallisirten Milchzucker $C^{24}H^{24}O^{24}$.

Für wasserfreien Milchzucker = $C^{24}H^{22}O^{22}$ ist $[\alpha]\,j = + 59^0{,}3$ Unter dem Einflusse verdünnter Mineralsäuren gibt der Milchzucker

Lactose = $C^{12}H^{12}O^{12}$, deren Rotationsvermögen um ⅓ höher ist, als das des Milchzuckers, nemlich [α] j = + 83°,2.

Bei 160° C. färbt sich der Milchzucker gelb und entwickelt Caramelgeruch; bei 175° C. und darüber verwandelt er sich in ein Gemenge von Lactocaramel = $C^{24}H^{20}O^{20}$ und einer in Wasser unlöslichen Substanz, welches Gemenge bei 203°,5 C. schmilzt. Stärker erhitzt, wird er zerstört, unter Bildung vom brenzlichem Oel, Essigsäure, brennbarem Gas, CO^2,HO und Kohle. Um eine Milchzuckerlösung in alkoholische Gährung zu bringen, muss man dieselbe mit 5 mal so viele Bierhefe versetzen, als für gewöhnlichen Zucker nöthig ist und das Gemisch bei 30° C. stehen lassen (Cagniard de la Tour). Auch durch Caseïn kann sie in weinige Gährung versetzt werden (Schill). Bei der durch Käse und Kreide in Milchzuckerlösung hervorgerufenen Milchsäuregährung entsteht neben Milchsäure immer auch etwas Alkohol. Gewaschener Kalbsmagen erzeugt in wässriger Milchzuckerlösung bei 40° C. Milchsäure ohne Gasentwickelung. $C^{24}H^{22}O^{22} + 2HO = 4C^6H^6O^6$.

Die Milchzuckerlösung wird durch Metallsalze nicht gefällt, es hindert vielmehr der Milchzucker die Fällung des Eisenoxyds und Kupferoxyds durch alkalische Laugen.

Mit Kali, Natron, Baryt und Kalk geht der Milchzucker Verbindungen ein, welche aus ihrer wässrigen Lösung durch Weingeist gefällt werden. Bei'm Erwärmen mit alkalischen Laugen wird aber der Milchzucker rasch gebräunt, wobei CO^2, Essigsäure und bittere, braune Stoffe aus ihm gebildet werden. Mit Bleioxyd gibt er eine lösliche Verbindung = 2PbO, $C^{24}H^{22}O^{22}$ + 2($C^{24}H^{24}O^{24}$) und zwei unlösliche, eine schleimige = 6PbO, $C^{24}H^{22}O^{22}$+4HO und eine schwere, körnige = 24PbO,$C^{24}H^{24}O^{24}$ (Berzelius).

Mit Kupferoxydhydrat und KO- oder NaO-lauge gekocht, reducirt der Milchzucker das Cu^2O^2 zu Cu^2O und bildet bald Galactinsäure = 4HO, $C^{28}H^6O^{14}$, bald Pectolactinsäure = 2HO,$C^{16}H^6O^{10}$, beide saure Syrupe (Bödecker). Der unveränderte Milchzucker vermag für $C^{12}H^{11}O^{11}$ + HO nur 8 Aequivalente CuO zu Kupferoxydul zu reduciren; erst nachdem er durch Einwirkung verdünnter Mineralsäuren in Lactose = $C^{12}H^{12}O^{12}$ umgewandelt worden ist, reducirt diese gleich dem Traubenzucker 10 Aequivalente CuO zu Oxydul.

Conc. HO,SO^3 und HCl färben den Milchzucker braun und verkohlen ihn in der Wärme.

Mit KO,Cr^2O^6 und HO,SO^3 erhitzt, gibt er Aldehyd; mit J und KO,C^2O^4 erhitzt Jodoform; mit KO,HO geschmolzen Oxalsäure.

Salpetersäure oxydirt den Milchzucker zu Schleimsäure = $C^{12}H^{10}O^{16}$, Zuckersäure = $C^{12}H^{10}O^{16}$, Weinsäure = $C^8H^6O^{12}$, Oxalsäure = $C^4H^2O^8$ und Kohlensäure C^2O^4.

Mit concentrirter HO,SO^3 und HO,NO^5 behandelt, gibt er salpetersauren Milchzucker, der in Blättchen krystallisirt und bei'm Erhitzen verpufft.

Verbindungen des Milchzuckers mit Säuren, die Galactoside, entstehen bei mehrtägigem Erhitzen desselben mit den Säurehydraten auf 100° bis 120° C. Man kennt essigsauren, buttersauren und weinsauren Milchzucker.

Diese Verbindungen enthalten keinen unveränderten Milchzucker mehr, sondern Lactose. Monolactotetraweinsaurer Kalk = $6CaO,C^{12}H^{10}O^{10},4C^{8}H^{4}O^{10} + 8HO$; trilactotetraweinsaurer Kalk = $4CaO,C^{36}H^{32}O^{32},4C^{8}H^{4}O^{10} + 4HO$. Der letztere reducirt $Cu^{2}O^{2}$ zu $Cu^{2}O$ und gibt, mit NO^{5} behandelt, viel Schleimsäure (Berthelot).

Anwendung des Milchzuckers. In Pulverform innerlich.

Lactose (Lactoglykose, Gallactose, Mykoglykose) = $C^{12}H^{12}O^{12}$ wird erhalten, indem 100 Theile Milchzucker mit 400 Theilen Wasser, denen 2 Theile HO,SO^{3} zugemischt sind, mehre Stunden lang gekocht werden. Aus der mit kohlensaurem Kalk, zuletzt mit Kalkmilch genau neutralisirten, abfiltrirten und zum Syrup verdampften Flüssigkeit krystallisirt bei'm Stehen die Lactose in mikroskopischen Prismen, die warzig gruppirt sind. Gewöhnlich erscheinen die Kryställchen als 6seitige, rundkantige, in der Mitte linsenförmig erhabene Blättchen. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Weingeist. Rotationsvermögen in der frischbereiteten Lösung $[\alpha]j = + 139^{0},7$; es sinkt aber nach mehrstündigem Stehen, sogleich bei'm Aufkochen auf $+ 83^{0},2$ bei 15^{0} C. und bleibt nun constant. Die Lactose geht mit Hefe unmittelbar in alkoholische Gährung über und reducirt aus $Cu^{2}O^{2}$ ebensoviel $Cu^{2}O$ als der Traubenzucker. Allein unter allen Glykosen liefert sie mit NO^{5} behandelt Schleimsäure und zwar doppelt so viel als der Milchzucker.

β) Glykosen.

Süsse Spaltungsprodukte oder Umwandlungsprodukte der gepaarten Zucker und der Glykogene mit der Formel $C^{12}H^{12}O^{12}$.

Hierher: **Krümelzucker, Malzzucker, Lactose** (siehe bei'm Milchzucker), **Zellenzucker, Fruchtzucker, Mannitose, inactive Glykose etc.**

Krümelzucker.

Syn.: Traubenzucker. Rechtstraubenzucker. Gemeine Glykose. Glucose. Stärke-, Honig-, Obst-, Kastanienzucker. Harnzucker oder diabetischer Zucker.

Formel des krystallisirten Krümelzuckers = $C^{12}H^{12}O^{12} + 2HO$; des bei 100^{0} bis 110^{0} C. getrockneten = $C^{12}H^{12}O^{12}$. Aequivalent des letzteren = 180, des ersteren = 198.

Geschichtliches siehe S. 463.

Vorkommen.

1) Reichlich in süssen Früchten, namentlich in den Weintrauben und in den daraus bereiteten Rosinen. Gewöhnlich in Begleitung von soviel Linksfruchtzucker, dass man das Gemenge als Invertzucker (sucre interverti) betrachten kann, hervorgegangen aus der Umwandlung des gemeinen Zuckers (Buignet).

2) In der Eschenmanna, neben Mannit und im klebrigen, süssen Ueberzug der Lindenblätter, neben gemeinem Zucker (Biot).

3) Im Bienenhonig. Derselbe enthält neben überschüssigem Rechtstraubenzucker stets Invertzucker und kleine Mengen von gemeinem Zucker, der bei'm Aufbewahren nach und nach invertirt wird (Dubrunfaut). Ueber den Honig vergl. Bd. I. S. 492 und über die Reinigung desselben H. Ludwig, Arch. Pharm. Juli-August-Heft 1865.

4) Im Eiweiss und Dotter des Hühnereis, im Blut, Chylus, in der Leber und nach Brücke auch in sehr kleiner Menge im normalen Harne des Menschen.

5) In grosser Menge im Harne bei der Zuckerharnruhr (diabetischer Zucker).

Bildung.

1) Bei'm Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure liefert der gemeine Zucker gleiche Aequivalente rechtsdrehenden Krümelzucker und linksdrehenden, syrupartigen Fruchtzucker; Melèzitose, Mykose und Trehalose geben dabei nur Krümelzucker, während Melitose Krümelzucker und nicht gährungsfähiges, syrupartiges Eucalyn liefert. Stärkemehl gibt dabei Krümelzucker und Dextrin, welches dann ebenfalls in Krümelzucker umgewandelt wird. Auch Paramylon, Glycogen der Leber und Lichenin geben hierbei Krümelzucker. Die Bildung desselben durch Spaltung von bitter, adstringirend und kratzend schmeckenden Stoffen, Harzen, Chromogenen und Farbstoffen (der sogenannten Glykoside) wurde S. 463 schon mitgetheilt.

2) Bei Einwirkung von Fermenten (Diastase, Kleber, Speichel, Emulsin etc.) auf Glykogene und Glykoside. Bei Einwirkung der Diastase des Malzes auf das aufgelockerte Amylum desselben entsteht Malzzucker, der durch Säuren erst in Krümelzucker umgewandelt wird. Aber aus Amygdalin und Salicin wird durch Emulsin alsbald Krümelzucker abgeschieden.

3) Aus Dulcit $C^{12}H^{14}O^{12}$ entsteht durch Oxydation mittelst NO^5 Krümelzucker.

4) Vintschgau fand Krümelzucker im Harne eines Fuchses, der ausschliesslich mit Fleisch gefüttert wurde.

Gewinnung.

a) Aus Weintrauben und Rosinen nach Proust. Der frischgepresste Saft reifer Weintrauben reagirt sauer und enthält in günstigen Jahren 30 bis 40 Procent feste Substanzen, deren grösster Theil aus Traubenzucker besteht (vergl. S. 101). Man sättigt die freie Säure mit feingestossenem Kalkstein, (nicht mit Kreide), lässt ablagern, fügt dem klar abgezogenen Safte etwas Eiweiss zu, erhitzt zum Sieden, schäumt ab, concentrirt durch Abdampfen und lässt krystallisiren. Nach mehrtägigem Stehen trennt man den Syrup von der körnig kryst. Masse, löst diese in Wasser, entfärbt durch gekörnte Knochenkohle, kocht ein und lässt abermals krystallisiren. Der nicht krystallisirende Syrup ist unreiner Fruchtzucker (1 Theil auf 3 Theile Traubenzucker).

Die Rosinen zerkleinert man, kocht sie mit Wasser aus und verfährt mit der Abkochung, wie mit Traubensaft.

b) Aus körnig krystall. gewordenem Honig entfernt man durch kalten, starken Weingeist den syrupartigen Fruchtzucker, löst den Krümelzucker in heissem Wasser und lässt krystallisiren.

c) Aus Stärkemehl (am vortheilhaftesten aus Kartoffelstärke). In schwefelsäurehaltigem Wasser wird Amylum in der Wärme aufgelöst und unter

Ersetzung des verdampften Wassers so lange gekocht, bis eine Probe der Flüssigkeit, mit ihrem 2fachen Volumen Alkohol vermischt, nicht mehr gefällt wird. Auf 4 Theile Sauerwasser nimmt man höchstens 1 Theil Amylum. Hat man dem Wasser 1 Procent HO,SO^3 zugemischt, so dauert die Zuckerbildung 36 bis 40 Stunden, bei 2,5 Procent HO,SO^3 nur 20 Stunden und bei 10 Procent HO,SO^3 etwa 7 bis 8 Stunden.

Im Grossen wendet man schwächeres, im Kleinen stärkeres Sauerwasser hierzu an.

Die Kochung geschieht in Holzkübeln mittelst eingeleiteten Wasserdampfs. Bei Anwendung gespannter Dämpfe tritt die Zuckerbildung rascher ein.

Man sättigt die Säure mit Kalkmilch, wobei jeder Ueberschuss der letzteren zu vermeiden ist, um Zersetzung des Zuckers zu verhüten. Die durch Absetzen geklärte Flüssigkeit wird eingedampft, der Zuckersaft in kühlen Räumen krystallisiren gelassen und die Krystalle werden durch Behandeln mit 3 bis 4 Procent Knochenkohle etc. entfärbt.

Aus der Luft wird bei diesem Processe Nichts aufgenommen und aus der Lösung kein Gas entwickelt; die benutzte SO^3 bleibt unzersetzt und sättigt nach wie vor dieselbe Menge von Basis. Nur Wasser ist den Bestandtheilen des Stärkemehls zugetreten; auf $C^{12}H^{10}O^{10}$ genau 4HO, um kryst. Krümelzucker $C^{12}H^{12}O^{12} + 2HO$ zu bilden. Aus 100 Theilen Stärke erhielt Brunner 108, Saussure sogar 111 Theile kryst. Krümelzucker.

d) Abscheidung aus diabetischem Harn. Man dampft denselben im Wasserbade ein, zieht den syrupartigen Rückstand mit Weingeist aus, fällt den Auszug mit Bleiessig, entfernt aus dem Filtrate das Blei durch HS-gas und verdunstet die abermals filtrirte Lösung zum Syrup. Bei längerem Stehen krystallisirt daraus der Krümelzucker.

Eigenschaften. Der aus wässriger Lösung krystallisirte Traubenzucker $= C^{12}H^{12}O^{12} + 2HO$ bildet undurchsichtige, aus mikroskopischen Krystallen gebildete Warzen. Die Krystalle erscheinen dem bewaffneten Auge als 6 seitige Tafeln. Spec. Gew. 1,386. Schmelzpunkt 86° C. Bei 100° C. getrocknet verlieren sie 2 Aequivalente HO = 9 Procent Wasser.

Der sogenannte hart krystallisirte Traubenzucker $= C^{12}H^{12}O^{12} + HO$.

Der wasserfreie Traubenzucker $= C^{12}H^{12}O^{12}$ krystallisirt aus alkoholischen Lösungen in scharf begrenzten Nädelchen, die bei 146° C. zu farblos durchsichtiger Flüssigkeit schmelzen. Schon bei 55° bis 60° C. verliert der krystallisirte Traubenzucker alles Wasser und gibt ein weisses Pulver von $C^{12}H^{12}O^{12}$ und bei 100° C. eine geschmolzene Masse. Im festen Zustande gekostet, schmeckt der Traubenzucker mehlig-süss, seine Süssigkeit ist viel geringer als die des Rohrzuckers. Er ist rechtsdrehend. Das Molecularrotationsvermögen für $C^{12}H^{12}O^{12}$ ist $[\alpha]j = +53°,2$ (Dubrunfaut), 56° (Berthelot), 57° (O. Schmidt), 57°,44 (Béchamp) und wenig veränderlich zwischen 18° bis 80° C.; für $C^{12}H^{12}O^{12} + 2HO$ ist $[\alpha]j = +48°$ (Dubrunfaut), $+52°,0$ (Béchamp). Diese Zahlen gelten für die längere Zeit gestandene Traubenzuckerlösung oder für die frischbereitete wässrige Lösung des durch Schmelzen entwässerten Traubenzuckers. (Glycose monorotatoire.)

Der aus Weingeist krystallisirte Traubenzucker $C^{12}H^{12}O^{12}$, der krystallisirte Traubenzucker $C^{12}H^{12}O^{12} + 2HO$ und der ohne Schmelzung entwässerte Traubenzucker zeigen in frischbereiteter Lösung ein doppelt so grosses Rotationsvermögen, das allmälig bis auf obige Zahlen herabkommt, dann constant bleibt (Glycose birotatoire). Die Lösung des Traubenzuckers in Holzgeist bewahrt dieses hohe Rotationsvermögen, näm-

lich für $C^{12}H^{12}O^{12}$ [α]j = + 106°,4 und für $C^{12}H^{12}O^{12} + 2HO$ = + 96°, länger als die wässrige Lösung (Dubrunfaut).

Bei 15° C. löst sich 1 Theil wasserfreier Traubenzucker in 1,224 Th. Wasser, 1 Theil einfachgewässerter in 1,119 Theilen und 1 Theil zweifachgewässerter in 1,022 Theilen Wasser. Die bei 15° C. gesättigte wässrige Traubenzuckerlösung hat 1,206 specifisches Gewicht und enthält 45 Procent $C^{12}H^{12}O^{12}$. Nach Graham, Hofmann, Redwood und Pohl entspricht bei 15° C. das spec. Gewicht einer wässrigen Traubenzuckerlösung von

1,0200—1,0406—1,0616—1,0831—1,1021 einem Gehalte von
5 — 10 — 15 — 20 — 25 Proc. wasserfreien Traubenzucker.

1 Theil wasserfreier Traubenzucker bleibt gelöst in 2,07 Theilen Weingeist von 0,95 spec. Gew., in 5,25 Theilen Weingeist von 0,91, in 11,34 Th. Weingeist von 0,88 und in 50,54 Theilen Weingeist von 0,837 spec. Gew., wenn die kaltgesättigte Lösung desselben mehre Tage stehen bleibt.

1 Theil wasserfreier Traubenzucker löst sich in 4,6 Theilen siedendem Weingeist von 0,837; erkaltet und nach mehrtägigem Stehen halten 100 Theile dieser Lösung noch 2,9 Theile wasserfreien Traubenzucker gelöst (Anthon).

Der aus Weingeist krystallisirte Traubenzucker hält hartnäckig Weingeist zurück.

Aether fällt den Traubenzucker aus alkoholischer Lösung.

Auf 170° C. erhitzt, geht der wasserfreie Traubenzucker $C^{12}H^{12}O^{12}$ in Glykosan = ($C^{12}H^{10}O^{10}, C^{12}H^{10}O^{10}$) über, eine kaum süss schmeckende, der geistigen Gährung unfähige Masse, die rechtsdrehend ist und durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wieder in Traubenzucker zurückverwandelt wird (Gélis). Bei 210° bis 220° C. liefert der Traubenzucker Caramel, weniger löslich in Alkohol, leichter löslich in Wasser als der Rohrzuckercaramel; noch stärker erhitzt, verkohlt er unter Geruch nach gebranntem Zucker.

Durch längeres Kochen mit Salzsäure verliert der Krümelzucker seine Gährungsfähigkeit (Bödeker). Mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit gekocht, bräunt er sich, unter Abscheidung von Ulminsubstanzen und Bildung von Ameisensäure. Der aus Rohrzucker erzeugte Krümelzucker färbt sich hierbei am schnellsten, langsamer der Traubenzucker, am langsamsten der Stärkezucker (Bouchardat).

Mit kalter HO,SO^3 mischt er sich ohne Färbung, unter Bildung von Traubenzuckerschwefelsäure. Mit HO,SO^3 erhitzt, verkohlt er, unter Entwickelung von C^2O^2 und C^2O^4. Mit MnO^2 und HO,SO^3 erwärmt, liefert er Acroleïn, Aldehyd und Ameisensäure; ebenso bei Behandlung mit PbO^2 und HO.

Rauchende Salpetersäure verwandelt ihn in salpetersaure Glykose; mässig starke NO^5 oxydirt ihn zu Zuckersäure und Oxalsäure.

Aus weingeistiger Lösung des Traubenzuckers fällt Aetzkali eine Verbindung von Traubenzuckerkali. Traubenzuckerbaryt und Traubenzuckerkalk = $2CaO,C^{12}H^{12}O^{12}$ lösen sich in Wasser. Ammoniak. Bleiessig gibt weisse, an der Luft rothwerdende Niederschläge in Traubenzuckerlösung, deren Formeln = $3PbO,C^{12}H^{11}O^{11}$ bis $4PbO,C^{12}H^8O^8$. Eisenoxydhydrat und CuO,HO werden durch Traubenzucker zu Oxydulen reducirt. Erhitzt man Traubenzucker mit Kalilauge (oder Natronlauge, BaO- oder CaO-Wasser oder PbO und HO), so färbt sich die Lösung dunkelbraun, nimmt brenzlichen Geruch an und enthält Humusstoffe, Glycinsäure, Melassinsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Aceton und flüchtige, das AgO zu Ag reducirende Stoffe.

Wird die wässrige Lösung des Krümelzuckers mit Kupfervitriol, dann mit überschüssiger KO- oder NaO-lauge vermischt, so entsteht eine lasurblaue Lösung, die nach einigem Stehen in der Kälte, bei'm Erwärmen augenblicklich Kupferoxydul ausscheidet (Trommer's Zuckerprobe).

1 Aequivalent Krümelzucker $C^{12}H^{12}O^{12}$ reducirt 10 Aequivalente CuO,SO^3 + 5HO zu 5 Aequivalenten Kupferoxydul Cu^2O. Dabei entstehen nach Reichardt und Beyer Gummi, Gummisäure und Oxygummisäure.

Diese Reaction benutzt man nach Barreswill, Fehling und Bödeker zur quantitativen Bestimmung des Zuckers. Eine tadellose Probeflüssigkeit erhält man nach Bödeker durch Lösen von 34,65 Grammen krystallisirten Kupfervitriol in 200 CC. Wasser, Lösen von 173 Grammen Tartarus natronatus in 480 CC. Aetznatronlauge von 1,14 spec. Gew., Mischen beider Lösungen und Verdünnung des Gemisches auf 1000 CC. durch Wasser. Von dieser Probeflüssigkeit werden 36,1 CC. durch 0,180 Gramme wasserfreien Krümelzucker reducirt, oder 2 CC. Probeflüssigkeit durch 0,010 Gramme Krümelzucker.

Wird einer Krümelzuckerlösung etwas basisch salpetersaures Wismuthoxyd und NaO,CO^2 zugesetzt, so färbt sich bei'm Erwärmen die Flüssigkeit schwarzbraun und der Niederschlag graubraun; gemeiner Zucker verhält sich nicht so (Böttger).

Eine mit Kalilauge vermischte Traubenzuckerlösung reducirt frischgefälltes AgCl in der Wärme zu Ag, wobei Oxalsäure entsteht.

Traubenzucker reducirt aus ammoniakalischer Silbersalzlösung das Ag in Form eines Metallspiegels.

Eine alkalische Lösung von Ferridcyankalium wird durch Traubenzucker in der Wärme entfärbt. Der 1 Gramm Rohrzucker entsprechende Invertzucker entfärbt 10,98 Gramme rothes Blutlaugensalz, wenn solches nebst 5,5 Grammen HO,KO in Wasser zu 100 CC. Flüssigkeit gelöst, damit erhitzt wird (Gentele).

Krümelzucker entfärbt die mit kohlensaurem NaO alkalisch gemachte Indigblaulösung bei'm Erwärmen (Mulder).

Ochsengalle, mit Krümelzucker und HO,SO^3 gemischt, gibt eine violettrothe Mischung (Pettenkofer). Viele Eiweissstoffe, Extractivstoffe des Harns und fette Oele (z. B. Leberthran) erzeugen mit HO,SO^3 und Galle die violette Färbung ebenfalls; zuweilen färben sich die beiden letzteren bei'm Vermischen allein schon violett (van dem Brock; M. S. Schultze).

Der Krümelzucker erleidet, mit Bierhefe in Berührung, in wässriger Lösung die Weingährung, ohne dabei vorher in andere Zuckerarten überzugehen, namentlich nicht in Linksfruchtzucker. Durch Käse und Kreide wird seine Lösung leicht in Milchgährung versetzt.

Mit Chlornatrium geht der Krümelzucker 3 verschiedene krystallisirbare Verbindungen ein, nämlich $2NaCl,C^{12}H^{12}O^{12}$, sodann $NaCl,C^{12}H^{12}O^{12}$ + HO und $NaCl,2C^{12}H^{12}O^{12}$ + 2HO, letztere die gewöhnlichste, im rhombischen System krystallisirende, hart wie Candis, von süss-salzigem Geschmack und rechtsdrehend; $[\alpha]j = + 47^0,14$.

Mit Säuren verbindet sich der Krümelzucker zu den sogenannten Glykosiden. Sie kommen ungemein häufig in der Natur vor und lassen sich künstlich erhalten durch Erhitzen des Krümelzuckers mit den concentrirten organischen Säuren bei 100° bis 120° C. in zugeschmolzener Glasröhre. Sie gleichen bald den natürlichen Fetten und lösen sich dann wie diese in Aether, bald den natürlichen Bitterstoffen und lösen sich dann in Wasser und Weingeist (z. B. die Glycoside der flüchtigen Säuren).

Gewöhnlich sind diese Verbindungen durch Zusammentreten von Glykosan $C^{12}H^{10}O^{10}$ mit der organischen Säure, unter Verlust von Wasser entstanden, anzusehen.

Beispiele:

Dibutyringlykose = $C^{12}H^8O^8,2C^8H^7O^3$, ist ein blassgelbes, dickes Oel, neutral, von schwach würzigem Geruch und bitterem Geschmack. Macht auf Papier Fettflecken.

Die gemeine Gerbsäure = dreifach gallussaure Glykose = $C^{54}H^{22}O^{34}$ = $3HO,C^{12}H^{10}O^{10},3C^{14}H^{3}O^{7}$ = $3HO,C^{12}H^{7}O^{7},3C^{14}H^{4}O^{8}$.

Die Glykotetraweinsäure = $C^{12}H^{10}O^{10},4C^{8}H^{4}O^{10}$. Ihr Kalksalz = $4CaO,C^{12}H^{6}O^{6},4C^{8}H^{4}O^{10} + 2HO$ reducirt das $Cu^{2}O^{2}$ zu $Cu^{2}O$, wird aber durch Hefe nicht in Gährung versetzt. Mit verdünnter SO^{3} gekocht, gibt es Gyps, Weinsäure und Krümelzucker, der nun mit Bierhefe Alkohol und CO^{2} liefert. Eine solche Glykoweinsäure findet sich nach Berthelot in den Weintrauben zur Zeit ihrer Reife.

Hexacetglykose = $C^{12}H^{4}O^{4},6C^{4}H^{3}O^{3}$ = $C^{36}H^{22}O^{22}$ entsteht, wenn Rohrzucker oder Traubenzucker 50 Stunden lang mit Eisessig auf 100° C. erhitzt wird. Erscheint als farbloses bis gelbliches neutrales Oel von schwachem Geruch und bitterem Geschmack, löslich in Wasser, Weingeist und Aether. Reducirt aus weinsaurem CuOKO Kupferoxydul und zerfällt bei'm Erhitzen mit HCl-haltigem Weingeist in Krümelzucker und Essigäther.

Glykohexacitronensäure, aus Krümelzucker und Citronensäure erzeugt, gibt mit Kalk das Salz $16CaO,C^{12}H^{4}O^{4},6C^{12}H^{6}O^{12} + 2HO$.

Das Jalapin ist ein Triglykosid der Jalapinolsäure, nämlich $3C^{12}H^{9}O^{9} + C^{32}H^{29}O^{5} = C^{68}H^{56}O^{32}$.

Die Traubenzucker-Schwefelsäure ist ein Tetraglykosid = $4C^{12}H^{10}O^{10},S^{2}O^{6}$, deren Bleisalz = $8PbO,4C^{12}H^{10}O^{10},S^{2}O^{6}$.

Malzzucker (Malzglykose, Maltose).

Entsteht bei Einwirkung der Diastase des Gerstenmalzes oder des letzteren selbst auf Stärkekleister bei 60°—70° C. und bildet Krystalle, die denen des Traubenzuckers gleichen, auch rechtsdrehend sind, deren Rotationsvermögen jedoch dreimal so stark ist, als das des Traubenzuckers und vom ersten Momente des Auflösens der Krystalle nicht stärker, als nach mehrstündigem Stehen (Dubrunfaut). Mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, geht der Malzzucker in gewöhnlichen Stärkezucker (Rechtstraubenzucker) über. Seine Löslichkeit in Weingeist ist etwas geringer, als die des Traubenzuckers. Er liefert bei der Gährung ebensoviel Alkohol als dieser, ohne vorher in Traubenzucker verwandelt zu werden. Sind beide Zuckerarten gemengt, so bringt Hefe dieselben gleichzeitig in Gährung.

Darstellung nach Guérin Varry, Payen und Persoz. Man vertheilt 120 Theile Stärkemehl in 150 Theilen kalten Wasser, giesst die Mischung in 500 Theile siedendes Wasser, lässt auf 65° C. abkühlen, bringt 10 Theile geschrotetes Gerstenmalz hinzu und erhält mehre Stunden lang unter Umrühren bei 60°—65° C. Dann seiht man die Flüssigkeit von den Schrothülsen ab und verdampft sie zum Syrup. Durch starken Weingeist fällt man das vorhandene Dextrin und in Lösung bleibt der Malzzucker.

Nach L. Bley und Otto kocht man 100 Theile nasse (= 56 Theile trockne) Kartoffelstärke mit 375 Theilen Wasser zu Kleister, fügt 14 Theile feucht gequetschtes, frisches Gerstenmalz hinzu und digerirt 8 bis 10 Stunden lang zwischen 56° bis 70° C.; die Färbung und den Malzgeschmack entfernt man durch gekörnte Knochenkohle. 50 Pfund Stärkemehl geben so 70 Pfund dicken klaren Syrup.

Zellenzucker oder **Celluloglykose.** (Braconnot und Berthelot.)

Zu seiner Darstellung zerschneidet man nach Braconnot 12 Theile leinene Lumpen ganz fein, mischt sie genau mit 17 Theilen nicht rau-

chender concentrirter Schwefelsäure, die man nach und nach in kleinen Antheilen zufügt, damit das Gemenge sich nicht erhitze. Nach 1/4 Stunde verdünnt man die gleichartig gewordene, zähe, wenig gefärbte Masse mit ihrem 10fachen Gewichte Wasser, indem man sie in das in Bewegung erhaltene Wasser giesst und kocht unter Ersatz des verdunsteten Wassers 10 Stunden lang. Dann neutralisirt man mit kohlensaurem Kalk, concentrirt die abgeseihte Flüssigkeit durch Abdampfen und stellt den Syrup zum Krystallisiren bei Seite. Die Krystalle reinigt man durch Knochenkohle.

Berthelot und Béchamp erklären die Celluloglykose für eigenthümlich. Sie gehört zu den durch Hefe in Alkoholgährung versetzbaren Zuckerarten.

Gährungsfähiger Zucker aus thierischen Geweben.

Das Tunicin = $C^{24}H^{20}O^{20}$ (die stickstofffreie Substanz der äusseren Hülle der Tunicaten oder Mantelthiere, z. B. der Phallusia mamillaris und Cynthia papillata) löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure ohne Färbung; die mit vielem Wasser verdünnte Lösung liefert nach einstündigem Kochen einen gährungsfähigen Zucker, der sich durch Kali bräunt und Cu^2O^2 zu Cu^2O reducirt (Berthelot).

Das stickstoffarme Chitin der Krebse und Käfer liefert bei ähnlicher Behandlung, aber erst nach längerem Kochen gährungsfähigen, amorphen Zucker, der Cu^2O^2 zu Cu^2O reducirt (Berthelot; Städeler).

Fischleim, einige Tage mit verdünnter SO^3 gekocht, liefert H^3N und gährungsfähigen Zucker (Gerhardt).

Rippenknorpel und hyaline Knorpel geben, mit Salzsäure gekocht reichliche Mengen von gährungsfähigem Zucker (Bödeker und Fischer). De Luca erhielt aus Schlangenhaut Zucker durch Einwirkung von Säuren.

Gährungsfähigen Zucker aus Mannit, Dulcit und Glycerin

erhielt Berthelot durch monatelange Maceration gewisser thierischer Gewebe in den verdünnten wässrigen Lösungen der genannten Süssstoffe.

Mannitose = $C^{12}H^{12}O^{12}$ entsteht bei Einwirkung von Platinmohr und atmosphärischer Luft auf Mannit. Sie ist amorph, ohne Rotationsvermögen, verbindet sich mit Kali zu $KO,2C^{12}H^{12}O^{12}$ unlöslich in Alkohol, nicht mit NaCl. Gegen Aetzkali, CuO,BiO^3 und Hefe verhält sie sich wie Traubenzucker (v. Gorup-Besanez).

Fruchtzucker.

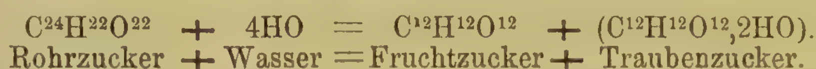
Syn.: Linksfruchtzucker, Syrupzucker, Schleimzucker, flüssiger Zucker.

Formel = $C^{12}H^{12}O^{12}$.

Geschichtliches. Siehe S. 463. Findet sich in den meisten Zuckersäften säuerlicher Früchte, zugleich mit Traubenzucker, oft zu gleichen Aequivalenten (als Invertzucker); zuweilen in überwiegender Menge, z. B. in Aepfeln und Birnen. Wird gewöhnlich von gemeinem Zucker begleitet, durch dessen Inversion Trauben- und Fruchtzucker entstanden sind. Im Honig ebenfalls als Invertzucker.

Bildung und Darstellung.

1) Gemeiner Zucker wird in Trauben- und Fruchtzucker zerlegt durch Erwärmen mit verdünnten Säuren (rasch); durch sehr langes Kochen seiner wässrigen Lösung; durch Einwirkung von Schimmelbildungen.



$$C^{24}H^{22}O^{22} + 4HO = C^{12}H^{12}O^{12} + (C^{12}H^{12}O^{12},2HO).$$

Rohrzucker + Wasser = Fruchtzucker + Traubenzucker.

Wenn die Rohrzuckerlösung durch Säuren völlig umgewandelt (invertirt) ist, hat sie ihr Drehungsvermögen nach Rechts verloren und ein solches nach Links angenommen. Für je 100° des ursprünglichen Drehungsvermögens nach Rechts ist ein solches um 38° nach Links bei 14° C. eingetreten (Sucre interverti, Invertzucker). Zur Isolirung des Fruchtzuckers vermischt man 10 Theile Invertzucker mit 6 Theilen Kalkhydrat und 100 Theilen Wasser und presst die nach einigem Schütteln erstarrte Masse aus, wobei der flüssig gebliebene Traubenzuckerkalk abläuft. Den Pressrückstand zerlegt man mit Oxalsäure und erhält Fruchtzucker in Lösung.

2) Durch längeres Kochen des Inulins mit Wasser entsteht Fruchtzucker; rascher durch Kochen desselben mit verdünnter Mineralsäure.

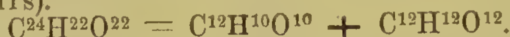
Eigenschaften des Fruchtzuckers. Farbloser, unkrystallisirbarer Syrup, oder amorphe, feste Masse, ebenso süss schmeckend wie Rohrzucker. Im Weingeist leichter löslich als Traubenzucker, aber wie dieser durch Hefe unmittelbar in Alkoholgährung zu versetzen und gegen Alkalien, CuO und concentrirte Säuren sich ebenso verhaltend wie Traubenzucker. Von ihm, sowie von allen übrigen Zuckerarten durch sein Rotationsvermögen unterschieden. Er ist linksdrehend; $[\alpha]j = -106^0$ bei 14° C. und nur -53^0 bei 90° C. (Sein Drehungsvermögen sinkt also bei'm Erwärmen rasch auf die Hälfte.) Seine Kalkverbindung $= 3CaO,C^{12}H^{12}O^{12}$ bildet schwer lösliche, leicht zersetzbare feine Nadeln.

Der Fruchtzucker wirkt abführend.

Saccharid oder Laevulosan.

Formel $= C^{12}H^{10}O^{10}$.

Entsteht bei längerem Schmelzen des Rohrzuckers bei 160° C. neben Traubenzucker. (Gélis).



$$C^{24}H^{22}O^{22} = C^{12}H^{10}O^{10} + C^{12}H^{12}O^{12}.$$

Aus der wässrigen Lösung der geschmolzenen Masse entfernt man durch Gährenlassen mit Hefe den Traubenzucker; das Sacharid bleibt unzersetzt. Es bildet einen nicht krystallisirenden Syrup, der durch Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren in gährungsfähigen, linksdrehenden Fruchtzucker verwandelt wird.

Das Sacharid ist schwach rechtsdrehend; $[\alpha]j = +15^0$ für $C^{12}H^{10}O^{10}$. Berthelot erhielt durch Schmelzen des Rohrzuckers bei 160° C. eine gegen polarisirtes Licht inactive, aber gährungsfähige, amorphe Glykose.

Einen gährungsfähigen Zucker erhielt Löwig durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxalsäureäther und Buttlerow bei Behandlung des aus Jodmethylen $C^2H^2J^2$ dargestellten Dioxymethylens $C^2H^2O^2$ mit Barytwasser (sein Methylenitan). Siehe S. 82.

II. Durch Bierhefe nicht in Alkoholgährung zu bringende süsse Kohlenhydrate $C^{12}H^{12}O^{12}$.

Eucalyn (siehe S. 484 bei Melitose), Sorbin, Inosit und Scyllit.

Sorbin.

Formel $C^{12}H^{12}O^{12} = C^{12}H^{9}O^{9},3HO$ (Pelouze).

Die reifen Vogelbeeren (von Sorbus aucuparia) enthalten nach Byschl einen in Weingeist leicht löslichen, der Alkoholgährung unfähigen, amorphen Süssstoff. Wird der Vogelbeersaft 1 Jahr lang sich selbst überlassen, so bildet sich darin das krystallisirbare Sorbin von Pelouze. Es erscheint in Rectanguläroctaëdern, die ebenso süss wie Rohrzucker schmecken, bei'm Zerbeissen krachen, das spec. Gew. = 1,654 bei 15° C. besitzen und linksdrehend sind. $[\alpha]j = -46^{0},9$ bei 7° C., wenig oder gar nicht variabel bei wechselnder Temperatur oder bei'm Aufbewahren. Das Sorbin löst sich in $^1/_2$ Th. kalten Wasser und ist nur wenig löslich in siedendem Weingeist.

Mit Käse, Kreide und Wasser bei 40° C. längere Zeit stehen gelassen, gibt es viel Milchsäure, etwas Buttersäure und Weingeist. Wird durch kochende verdünnte SO^3 nicht verändert. Conc. HO,SO^3 färbt sich damit gelb und verkohlt es bei gelinder Erwärmung. Alkalien färben es gelb, unter Entwickelung eines Caramelgeruchs. Alkalische Sorbinlösung reducirt schon bei gewöhnlicher Temperatur das Cu^2O^2 zu Cu^2O.

Aetzkalk löst sich in wässrigem Sorbin; bei'm Erhitzen färbt sich die Lösung gelb und scheidet Flocken ab. Ammoniakalischer Bleiessig fällt weisses $4PbO,C^{12}H^{9}O^{9}$. Das Sorbin schmilzt ohne Wasserverlust. Bei 180° C. verliert es Wasser und flüchtige Säuren und lässt dunkelbraunrothen Rückstand = $C^{32}H^{18}O^{15}$ (Sorbinsäure von Pelouze, nicht zu verwechseln mit Hofmanns Sorbinsäure S. 378). Aus ihrer Kalilösung wird sie als intensivrothe Flocken gefällt. Mit Weinsäure verbindet sich das Sorbin bei 100° C. zu Sorbinweinsäure (Pelouze).

Nach Dessaignes liefert das Sorbin bei Behandlung mit Salpetersäure Aposorbinsäure = $2HO,C^{10}H^{6}O^{12}$, Weinsäure $2HO,C^{8}H^{4}O^{10}$ Traubensäure, Mesotartersäure $2HO,C^{8}H^{4}O^{10} + 2HO$ und Pyroweinsäure; nach Pelouze auch Oxalsäure.

Inosit (Inosin, Phaseomannit).

Formel des krystallisirten = $C^{12}H^{12}O^{12} + 4HO$; des bei 100° C. getrockneten = $C^{12}H^{12}O^{12}$.

Vorkommen. Von Scherer im Herzmuskel des Ochsen entdeckt, später von Cloëtta in Lunge, Nieren, Leber und Milz des Ochsen und im Harne eines an Bright'scher Krankheit Leidenden, von W. Müller im Gehirn des Rindes und von Limpricht im Pferdefleische gefunden. 200 Pfund des letzteren gaben nur 1 Gramm, 13 Pfund Ochsennieren 5—6 Gramme und 50 Pfund Ochsengehirn 10 Gramme Inosit.

Vohl fand Inosit in grünen Schnittbohnen (von Phaseolus vulgaris).

Darstellung nach Cloëtta. Frische Ochsenlungen werden zerhackt, mit kaltem Wasser übergossen, 12—18 Stunden damit macerirt, dann die Flüssigkeit abgepresst, mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert und zum Sieden erhitzt. Die vom Gerinnsel abgeseihte Flüssigkeit wird im Wasserbade auf $^1/_{10}$ ihres Volumens eingedampft, mit Bleizuckerlösung gefällt und die

vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit mit Bleiessig versetzt, welcher Inosit und Harnsäure fällt, während Taurin und Leucin gelöst bleiben. Man zerlegt den Bleiessigniederschlag unter Wasser durch HS, filtrirt, lässt zur Abscheidung der mitgelösten Harnsäure 24 Stunden stehen, concentrirt die klare Flüssigkeit im Wasserbade, vermischt sie mit dem gleichen Volumen Alkohol und stellt zum Krystallisiren des Inosits ruhig bei Seite.

2) Die grünen Bohnen werden zerschnitten, in einem Pressacke ½ Stunde lang den Dämpfen des siedenden Wassers ausgesetzt, dann der Saft ausgepresst, im Wasserbade zum Syrup eingedampft und dieser mit 90grädigem Weingeist vermischt. Bei'm Stehen scheidet sich gummihaltiger Inosit aus, der in siedendem Wasser gelöst, durch Knochenkohle entfärbt und durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

Eigenschaften. Der wasserhaltige Inosit krystallisirt in grossen Prismen und Tafeln des monoklinischen Systems, die den Formen des Gypses gleichen. Schmeckt rein süss.

Löslich in 6 Theilen Wasser von mittler Temperatur. Spec. Gew. der concentrirten (nicht syrupartigen) Lösung = 1,055. Wenig in kaltem, reichlicher löslich in siedendem wässrigen Weingeist, unlöslich in Alkohol und Aether. Ohne Rotationsvermögen. Mit faulendem Fleische oder Membranen, oder Käse, Kreide und Wasser hingestellt, liefert er CO^2, Milchsäure und Buttersäure. Färbt sich nicht mit Alkalien oder HO,SO^3 und wird durch kochende verdünnte SO^3 nicht verändert; reducirt nicht das Cu^2O^2, löst es aber bei Gegenwart von Alkali mit tiefblauer Farbe. Bei 100° C. verliert er 17 Procent Wasser (4HO), erst über 210° C. schmilzt er, stärker erhitzt verkohlt er unter Caramelgeruch. Mit concentrirter NO^5 und HO,SO^3 behandelt, liefert er krystallisirbaren salpetersauren Inosit = $C^{12}H^6O^6,6NO^5$, der bei'm Schlag detonirt. Wird Inosit mit starker Salpetersäure eingedunstet, der Rückstand mit Ammoniak und CaCl versetzt und eingetrocknet, so färbt er sich purpurroth.

Bleiessig fällt aus Inositlösung Inositbleioxyd, als gallertartige oder kleistrige Masse, die getrocknet gelb und zerreiblich wird; dieses Inositbleioxyd = $5PbO,C^{12}H^{11}O^{11}$. Unter den Oxydationsprodukten des Inosits durch NO^5 befindet sich Oxalsäure.

Scyllit, von Frerichs und Städeler in den Nieren, der Leber und Milz des Rochen (Raja Batis und clavata) und in der Leber und den Kiemen des Hay's (Scyllium canicula) gefunden. Dem Inosit ähnlich. Er krystallisirt in wasserfreien, monoklinischen Prismen von süsslichem Geschmack und ist schwieriger löslich in Wasser als Inosit. Unlöslich in Alkohol. Die wässrige Lösung wird durch Bleiessig kleisterartig gefällt. Zeigt mit NO^5,H^3N und CaCl behandelt nicht die Röthung, welche den Inosit kennzeichnet.

B. Wasserstoffärmere Süssstoffe.

Hierher die **süssen Chromogene: Orçin, Betaorçin, Resorçin, Phloroglycin, Haematoxylin und Glycyrrhizin.**

Orçin.

Formel = $C^{14}H^8O^4 + 2HO$ (krystallisirt) und $C^{14}H^8O^4$ (wasserfrei).

Geschichtliches, Vorkommen, Bildung und Darstellung siehe oben bei dem Erythrit S. 474.

Eigenschaften. Das wasserhaltige Orçin krystallisirt in farblosen, luftbeständigen Prismen des monoklinischen Systems. Schmeckt ekelhaft

süss. Löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether. Schmilzt bei 58° C. unter Verlust seines Krystallwassers.

Das wasserfreie Orçin destillirt unzersetzt zwischen 287° und 290° C.; das syrupartige Destillat zieht aus der Luft Wasser an und erstarrt nach einiger Zeit zu Krystallen = $C^{14}H^{8}O^{4} + 2HO$. Vorsichtig erhitzt sublimirt das Orçin in Nadeln. Die wässrige Lösung des Orçins reagirt neutral, fällt Bleiessig weiss (als $4PbO,C^{14}H^{6}O^{2}$), Eisenchlorid dunkelroth, reducirt bei'm Kochen aus ammoniakalischer Silberlösung metallisches Ag und aus $AuCl^{3}$ metallisches Au. Chlorkalk färbt Orçinlösung dunkelviolettroth, dann gelb. Salpetersäure erzeugt aus Orçin Oxalsäure und einen amorphen rothen Farbstoff, mit kirschrother Farbe in $H^{3}N$ löslich. Mit KO- oder NaO-lauge vermischt und der Luft ausgesetzt, färbt es sich durch Sauerstoffaufnahme braun. Mit $H^{3}N$ versetzt, nimmt die Orçinlösung an der Luft nach und nach eine blutrothe Farbe an, unter Bildung von Orçeïn = $C^{14}H^{7}NO^{6}$, dessen Bildung durch die Gleichung:



$$C^{14}H^{8}O^{4} + 6O + H^{3}N = C^{14}H^{7}NO^{6} + 4HO$$

ausgedrückt werden kann.

Das Orçeïn ist ein amorphes braunes Pulver, wenig in Wasser, leicht in Alkohol löslich zu scharlachrother Flüssigkeit. Metallsalze bewirken in der purpurrothen alkalischen Lösung derselben violettblaue Niederschläge. HS oder HCl + Zn entfärben die Lösungen des Orçeïns. Mit Kalilauge gekocht verliert das Orçeïn Ammoniak.

Wird Orçin mit concentrirter Schwefelsäure auf 60°—80° C. erhitzt, so bildet es damit Orçinschwefelsäure $C^{14}H^{8}S^{4}O^{16}$, deren Salze durch Eisenchlorid purpurviolett gefärbt werden.

Mit Stearinsäure auf 250° C. erhitzt, gibt das Orçin eine neutrale wachsartige Verbindung.

Das Orçin ist ohne Zweifel die Muttersubstanz der Farbstoffe des Lacmus und der Orseille. Ueber diese siehe später bei den Farbstoffen.

Betaorçin = $C^{16}H^{10}O^{4}$ (Stenhouse).

Entsteht bei der trockenen Destillation der Usninsäure = $C^{36}H^{18}O^{14}$. Diese von Knop (1843), Rochleder, Heldt, Stenhouse und Hesse untersuchte Säure findet sich in Usnea florida, hirta, plicata und barbata, in Cladonia rangiferina, Parmelia furfuracea und Ramalina calicaris. Sie wird denselben durch Kalkmilch entzogen, durch HCl gefällt und durch Lösung in Aether gereinigt. Die Alphausninsäure findet sich in Ramalina calicaris var. fraxinea und chnaumatica und schmilzt bei 203° C. Die Betausninsäure, aus Cladonia rangiferina, schmilzt bei 175° C. Beide sind gleich zusammengesetzt, krystallisiren in schwefelgelben Nadeln und werden weder durch $Fe^{2}Cl^{3}$, noch durch Chlorkalk geröthet. Die Lösungen der usninsauren Alkalien färben sich an der Luft erst carmoisinroth, dann schwarz. Das Betaorçin kryst. in glänzenden, quadratischen Säulen von schwach süssem Geschmack und löst sich in Wasser, Alkohol und Aether. Schmilzt bei 109° C. und sublimirt unzersetzt. Mit Chlorkalk färbt es sich roth; seine alkalischen Lösungen röthen sich an der Luft. Bleiessig fällt die weingeistige Lösung desselben; der Niederschlag röthet sich rasch an der Luft.

Resorçin = $C^{12}H^{6}O^{4}$ (Hlasiwetz und Barth).

Entsteht bei'm Schmelzen des Galbanumharzes und Ammoniakharzes mit Kalihydrat und löst sich bei'm Schütteln der mit SO^{3} angesäuerten Schmelze mit Aether in diesem auf. 1 Loth Galbanumharz gibt etwa 1 Gramm Resorçin.

Es krystallisirt in farblosen, rhombischen Tafeln, reagirt neutral, schmeckt intensiv unangenehm und etwas kratzend süss. Schmilzt bei 99° C., siedet bei 271° C. und destillirt unverändert über. Geruchlos, sehr löslich in Wasser,

Alkohol und Aether, löslich in C^2S^4 und Chloroform. Seine wässrige Lösung wird durch Fe^2Cl^3 dunkelviolett, durch Chlorkalk violett, durch H^3N an der Luft rosenroth, bei'm Verdunsten dunkelblau. Das Resorçin reducirt AgO zu Ag, Cu^2O^2 zu Cu^2O. Es ist isomer mit Hydrochinon und Brenzcatechin.

Phloroglycin, wasserhaltiges $= C^{12}H^6O^6 + 4HO$; aus Aether krystallisirtes, wasserfreies $= C^{12}H^6O^6$ (Hlasiwetz).

Spaltungsprodukt des Phloretins (aus Phloridzin), des Quercetins (aus Quercitrin), des Gummigutts und Drachenbluts bei'm Schmelzen mit Kalihydrat.

Das Phloroglyçin bildet farblose Krystalle von überaus süssem Geschmack, schmilzt bei etwa 220° C. und sublimirt bei stärkerer Hitze theilweise. Leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether. Färbt sich mit Fe^2Cl^3 tiefviolett. Verhält sich gegen Alkalien, Bleichkalk, Metallsalze etc. wie Orçin.

Phloretinsaures Phloroglycin $= 4C^{12}H^5O^5,C^{18}H^8O^4 + 4HO$, bildet farblose Blättchen von neutraler Reaction, herbsüsslichem Geschmack und mit Fe^2Cl^3 sich violett färbend.

Phloramin $= C^{12}H^7NO^4$, glimmerartige weisse Blättchen; entsteht durch Einwirkung des H^3N auf Phloroglycin. Die wässrige Lösung des Phloramins bräunt sich rasch an der Luft.

Phloraminschwefelsaurer Baryt bildet farblose Nadeln, deren wässrige Lösung sich mit Fe^2Cl^3 so intensiv violett färbt, wie Tyrosinschwefelsäure.

Haematoxylin, krystallisirt $= C^{32}H^{14}O^{12} + 2HO$ bis 6HO; bei 120° C. getrocknet $= C^{32}H^{14}O^{12}$ (O. L. Erdmann und O. Hesse).

Im Blauholz (von Haematoxylon Campechianum). Man entzieht dem mit Quarzsand gemengten Blauholzextract das Haematoxylin durch wasserhaltigen Aether. Durch Umkrystallisiren aus Wasser, dem etwas saures schwefligsaures Natron zugesetzt ist, erhält man es farblos. Es bildet rhombische Prismen von rein und anhaltend süssem Geschmack. Wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Rechtsdrehend. Schmilzt bei 100°—120° C. und verkohlt in stärkerer Hitze. In wässriger Boraxlösung wird es in amorphes Haematoxylin verwandelt, das durch NaCl schleimig gefällt wird. Freie Säuren verwandeln es wieder in krystallinisches Haematoxylin.

Es reducirt Cu^2O^2 zu Cu^2O, wird aber weder durch Hefe, noch durch Emulsin, ebenso wenig durch kochende Salzsäure oder Alkalien zerlegt. Mit Salpetersäure erhitzt, liefert es Oxalsäure. Dem Lichte ausgesetzt, färbt es sich röthlich.

Bleiessig und Bleizucker bewirken in Haematoxylinlösung weisse Niederschläge, die sich an der Luft bläuen.

Aus AgO,NO^5 wird durch Haematoxylin fast augenblicklich Ag reducirt. Kalilauge färbt Haematoxylinlösung bei Abschluss der Luft nur gelb; bei Zutritt der Luft nimmt das Gemisch sogleich violette Färbung an, die später purpurroth, braunroth und zuletzt schmutzigbraun wird.

Barytwasser gibt weissen, an der Luft blauwerdenden Niederschlag.

Eisenoxydhydrat fällt das Haematoxylin vollständig und gibt damit eine blaue Verbindung.

Ammoniak färbt bei Luftzutritt die Haematoxylinlösung sogleich purpurroth. Bei längerer Einwirkung entsteht Haemateïnammoniak, dessen violettschwarzen Körner die Formel $H^4NO,C^{32}H^9O^9 + 8HO$ besitzen, bei 100° bis 130° C. alles Ammoniak verlieren und Haemateïn $= C^{32}H^{10}O^{10}$

als grünschillerndes, schwarzviolettes Pulver hinterlassen, das sich mit prachtvoller Purpurfarbe in Ammoniak löst. O. Hesse betrachtet das Haemateïn als Anhydrid einer zweibasischen Säure und das Haematoxylin als den Aldehyd derselben.

Glycyrrhizin.

Syn.: Süsser Extractivstoff, Glycion, Süssholzzucker.

Formel = $C^{48}H^{36}O^{18}$ (von Gorup-Besanez). Aequivalent = 468.

Geschichtliches. Zuerst von Pfaff bemerkt, dann von Berzelius, Robiquet, Vogel, Ladé und von Gorup-Besanez untersucht.

Vorkommen. In den Wurzeln von Glycyrrhiza glabra und Gl. echinata und in dem daraus bereiteten Lakritzensaft (Succus Liquiritiae). Russisches Süssholz ist zur Darstellung des Glycyrrhizins geeigneter als spanisches.

Gewinnung. Das zerschnittene Süssholz wird mit kaltem Wasser ausgezogen, der Auszug eingedampft und das dabei coagulirte Eiweiss entfernt. Zu der klaren Flüssigkeit wird nach und nach verdünnte Schwefelsäure gefügt, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Dieser sinkt in der Ruhe zu einer schwarzbraunen, pechartigzähen Masse zusammen; man trennt sie von der Flüssigkeit, wäscht sie zuerst mit SO^3-haltigem, dann so lange mit reinem, kalten Wasser, bis alle SO^3 daraus entfernt ist. Man löst die im Wasserbade getrocknete Masse in Weingeist von 0,82 spec. Gew., mischt die Lösung mit kleinen Mengen von Aether, entfernt die hierdurch gefällte braune Masse und verdunstet die licht-weingelbe Lösung, wobei das Glycyrrhizin hinterbleibt.

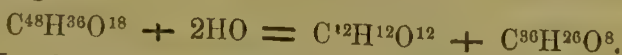
Eigenschaften. Hellgelbe, firnissglänzende, der reinen Gerbsäure ähnliche Masse, zu schwachgelblichem Pulver zerreiblich. Von intensiv bittersüssem Geschmack. In kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht, mit gelber Farbe löslich. Bei'm Erkalten trübt sich die Lösung und das Glycyrrhizin scheidet sich als harzig-ölige Tröpfchen ab. Die kochende Lösung verbreitet (nach Ladé) einen Süssholzgeruch und erstarrt erkaltet zu Gallerte. In kaltem Alkohol leicht löslich und bei gelinder Wärme auch löslich in Aether.

Schmilzt bei'm Erwärmen und wird bei stärkerer Hitze verkohlt. Die wässrige Glycyrrhizinlösung wird gefällt durch BaCl — MgO,SO^3 — Fe^2Cl^3 — CuO,SO^3, Bleiessig und ammoniakalischen Bleizucker.

Das Glycyrrhizinbleioxyd = $6PbO,C^{48}H^{36}O^{18} + HO$ ist ein gelber Niederschlag.

Aus weingeistiger Lösung fällt CaCl Glycyrrhizinkalk = $3CaO, C^{48}H^{36}O^{18} + 4HO$.

Mit verdünnter HCl oder SO^3 bei Luftabschluss 4 Stunden lang gekocht, zerlegt sich das Glycyrrhizin in syrupartigen, gährungsfähigen Zucker $C^{12}H^{12}O^{12}$ und in harzartig sich abscheidendes Glycyrrhetin $C^{36}H^{26}O^8$, nach der Gleichung:



$$C^{48}H^{36}O^{18} + 2HO = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{36}H^{26}O^8.$$

Die mit Knochenkohle behandelte weingeistige Lösung des Glycyrrhetins hinterlässt dieses letztere fast farblos und das Pulver desselben erscheint fast weiss. Es schmeckt stark bitter, ist unlöslich in Wasser, schwierig löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich mit Glycyrrhetin purpurviolett.

Salpetersäure oxydirt das Glycyrrhizin zu einem gelben Körper $C^{48}H^{34}O^{18}$ und zu Oxalsäure.

Salpetersäure und Schwefelsäure führen das Glycyrrhizin in eine Harzsäure = $C^{48}H^{34}O^{22}$ über (v. Gorup-Besanez). Mit Ammoniak und Kalk bildet das Glycyrrhizin lösliche Verbindungen, die auch in Rad. Liquiritiae vorkommen (Ladé).

Succus Liquiritiae (Lakritzensaft, Lakritzen) ist das in Stangen geformte, wässrige Extract der frischen Süssholzwurzeln, welches in Kupferkesseln bereitet wird und deshalb häufig Kupferspähnchen beigemengt enthält. Sorten desselben:

1) Spanischer Saft (Catalonien, Saragossa, Valencia);
2) Calabrischer (Corrigliano der beste; Rossano, Cessano, Palicano; geringere Sorten aus den Abruzzen, Apulien und der Basilicata);
3) Sicilianer (Catania, Cefalu, Piazza, Rouelta);
4) Französischer (Dep. Indre et Loire, Gard. Herault);
5) Deutscher (Bamberg) und
6) Russischer (Astrachan, Saratow).

Der südeuropäische kommt in Lorbeerblätter, der russische in Eichenblätter verpackt in den Handel. Corrigliano gibt bis 80 Proc. Succus Liquir. depurat., Abruzzo oft nur 60 Procent, Bayonner zuweilen nur 51 Procent gereinigten Lakritzen. Die Reinigung geschieht durch Ausziehen der zwischen Stroh geschichteten Lakritzenstückchen mit kaltem Wasser; der ungelöst bleibende Teig enthält viel Stärkemehl (A. Overbeck).

Sarkokollin, in der Sarkokolla, dem eingetrockneten süssen Safte von Penaea mucronata, nach Pelletier's Analyse = $G^{48}H^{40}O^{22}$ (also = Glycyrrhizin + 4HO), ist in heissem Wasser löslicher als in kaltem, leicht löslich in Weingeist, unlöslich in Aether. Salpetersäure verwandelt es in Oxalsäure.

Panaquinin = $C^{48}H^{50}O^{36}$, im Ginseng, der Wurzel von Panax quinquefolius. Dieser Süsstoff ist aus dem wässrigen Auszuge der Ginseng durch Glaubersalz und durch Gerbsäure fällbar; er ist amorph, gelb, von süss-bitterem Geschmack (Garrigues).

Populin = $C^{40}H^{22}O^{16}$ oder benzoësaures Salicin = $C^{26}H^{17}O^{13}$ $C^{14}H^{5}O^{3}$, in der Rinde und den Blättern von Populus tremula, süssschmeckend, bildet in Wasser schwer lösliche Krystalle, die mit Kalkwasser gekocht, in Benzoësäure und bitteres Salicin zerlegt werden (siehe bei Salicin).

Ueber die Glykole vergl. S. 73 und 74, über Methylenglykol S. 82. Aethylenglykol S. 188, Propylenglykol S. 201, Butylenglykol S. 234, Amylenglykol S. 252 und Hexylenglykol S. 254.

Stickstoffhaltige Süssstoffe und ihre Verwandten.

Glykokoll, Alanin u. s. w. (Alanine).

Krystallisirbare, stickstoffhaltige Spaltungsprodukte der Albumide, thierischen Gewebstoffe, Gallenstoffe etc., von amphoterer Natur (basisch gegen Säuren, sauer gegen Basen).

Sie sind als Säuren (Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure etc.) anzusehen, in denen Wasserstoff durch H^2N ersetzt ist. Ihre Fähigkeit, sich auch mit Säuren zu verbinden, wird hieraus erklärlich.

Glykokoll oder Leimsüss.

Syn.: Glykolin, Glycin, Leimzucker, Sucre de Gelatine, Acetamsäure, Amidoessigsäure.

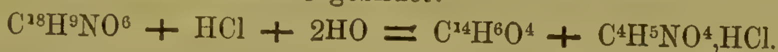
Formel $= C^4H^5NO^4 = C^4H^3(H^2N)O^4 = HO,C^4H^2(H^2N)O^3$. Aeq. $= 75$.

Geschichtliches. Von Braconnot 1820 entdeckt, von Horsford genauer untersucht und von Cahours künstlich erzeugt.

Bildung.

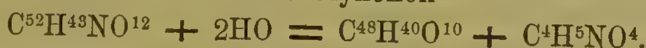
1) Bei'm Kochen von Thierleim mit Schwefelsäure (Braconnot) oder mit Kalilauge (Mulder).

2) Beim Kochen der Hippursäure $C^{18}H^9NO^6$ mit HCl, SO^3, NO^5 oder Oxalsäure, sowie beim Kochen derselben mit KO- oder NaO-lauge werden Glykokoll und Benzoësäure gebildet:



$$C^{18}H^9NO^6 + HCl + 2HO = C^{14}H^6O^4 + C^4H^5NO^4,HCl.$$

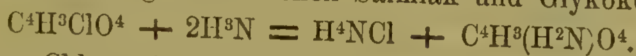
3) Bei'm Erhitzen der Cholsäure $C^{52}H^{43}NO^{12}$ mit Barytwasser entstehen Cholalsäure $C^{48}H^{40}O^{10}$ und Glykokoll



$$C^{52}H^{43}NO^{12} + 2HO = C^{48}H^{40}O^{10} + C^4H^5NO^4.$$

Durch Salzsäure wird die Cholsäure in der Wärme in Glykokoll und Choloidinsäure $C^{48}H^{38}O^8$ zerlegt.

4) Bei'm Erwärmen von Monochloressigsäure $C^4H^3ClO^4$ mit ammoniakalischem Weingeist entstehen Salmiak und Glykokoll



$$C^4H^3ClO^4 + 2H^3N = H^4NCl + C^4H^3(H^2N)O^4.$$

Anstatt der Chloressigsäure kann auch Bromessigsäure $C^6H^4BrO^4$ hierzu dienen.

Darstellung aus Hippursäure. Diese wird mehre Stunden lang mit starker HCl gekocht, die Flüssigkeit beinahe zur Trockne verdampft und die Masse mit kaltem Wasser behandelt, welches salzsaures Glykokoll löst und Benzoësäure zurücklässt. Durch Bleioxydhydrat entfernt man die Salzsäure, durch HS das Blei aus der Lösung und erhält bei'm Verdampfen derselben das Glykokoll in Krystallen.

Eigenschaften des Glykokolls. Farblose, harte, monoklinische Prismen, geruchlos, von süssem Geschmack und neutraler Reaction. Löst sich bei 17° C. in 4,4 Theilen Wasser und in 930 Theilen Weingeist von 0,828 spec. Gew. In Aether ist es fast unlöslich. Verliert selbst bei 150° C. kein Wasser. Schmilzt bei 170° C. und verkohlt bei 190° C. Der Alkoholgährung nicht fähig.

Seine Lösung wird durch Metallsalze nicht gefällt, selbst nicht durch Bleiessig. Mit BaO erhitzt, liefert es C^2O^4, Methylamin C^2H^5N und H^3N.

Das Glykokoll verbindet sich mit HCl, SO^3, NO^5, Oxalsäure und Essigsäure.

Das salpetersaure Glykokoll (die Leimsüsssalpetersäure) $= C^4H^5NO^4,HO,NO^5$, krystallisirt in monoklinischen Tafeln; ihr Kalisalz $= KO,C^4H^4NO^3,NO^5$, und ihr Silbersalz $= AgO,C^4H^4NO^3,NO^5$ krystallisiren.

Das Glykokoll (die Acetamsäure) gibt Verbindungen mit KO, BaO, PbO, CuO und AgO.

Das acetamsaure Kupferoxyd $= CuO,C^4H^4NO^3 + HO$ bildet in Wasser lösliche, blaue Nadeln.

Auch mit KCl, BaCl und $PtCl^2$ verbindet sich das Glykokoll.

Wird eine Lösung des Glykokolls in concentrirter NO^5 mit NO^2-gas behandelt, so entsteht Glykolsäure $C^4H^4O^6$, nach der Gleichung:



$$C^4H^5NO^4 + NO^3 = HO + 2N + C^4H^4O^6.$$

Bei'm Kochen der Monochloressigsäure mit wässrigem Ammoniak entstehen neben Glykokoll auch Diglykolamidsäure $= C^8H^7NO^8$ (ziemlich löslich in Wasser) und Triglykolamidsäure $= C^{12}H^9NO^{12}$ (schwer löslich in Wasser).

Hippursäure.

Syn.: Glykokollbenzoëzäure, Pferdeharnsäure, Harnbenzoësaure, Benzacetamsäure.

Formel $= C^{18}H^9NO^6 = HO,C^{18}H^8NO^5 = HO,C^{14}H^4O^2,C^4H^2(H^2N)O^3$. Aequivalent = 179.

Geschichtliches. Schon von Rouelle (1773), Fourcroy und Vauquelin (1799) im Pferdeharn entdeckt, aber für Benzoësäure gehalten.

Liebig erkannte 1830 ihre Eigenthümlichkeit und Dessaignes lehrte ihre Spaltung in Glykokoll und Benzoësäure, sowie (1853) die Wiedervereinigung beider zu Hippursäure kennen.

Vorkommen. Im Harn der Pferde, Kühe und auch des Menschen; im Ochsenblut, im Guano. Nach Hallwachs sonderte innerhalb 24 Stunden eine Kuh über 50 Grammen Hippursäure ab; 1000 CC. Kuhharn lieferten gegen 12 Grammen dieser Säure und doch enthielten Gras und Heu, womit jene Kuh gefüttert wurde, keine Benzoylstoffe.

Ure beobachtete zuerst, dass Benzoësäure, die Jemand Abends zu sich nimmt, im Morgenharn als Hippursäure wiedererscheint; ebenso bei Zimmtsäure. Nach dem Genusse von 30 Grammen Benzoësäure fand Marchand 39,2 Gramme Hippursäure im Harn. Der innerhalb 24 Stunden gelassene Harn des Menschen enthält etwa 1 Gramm Hippursäure.

Abscheidung aus dem Harne. Man lässt denselben kurze Zeit mit etwas Kalkmilch sieden, colirt, neutralisirt sorgfältigst mit HCl, engt kochend ein und säuert die erkaltete Flüssigkeit mit HCl an, wodurch die Hippursäure abgeschieden wird (Strecker und Sokoloff). Sowohl das Kochen mit überschüssigem Aetzkalk, als das Eindampfen des sauren Harns ist zu vermeiden, wegen spaltender Einwirkung freier Alkalien und Säuren auf die Hippursäure. Zur Reinigung der gefärbten Säure löst man sie in verdünnter Natronlauge, fügt etwas KO,Mn^2O^7 zu, erwärmt, fällt mit HCl und krystallisirt die Säure aus heissem Wasser um.

Künstliche Darstellung. Dessaignes erhitzte Glykokollzinkoxyd mit Benzoylchlorid im verschlossenen Glase auf 120° C. und erhielt so ZnCl und Hippursäure.



$$C^{14}H^5O^2Cl + ZnO,C^4H^5NO^4 = C^{18}H^9NO^6 + ZnCl + HO.$$

Eigenschaften der Hippursäure. Starkglänzende, lange, weisse Säulen des 2- und 2gliedrigen Systems, von 1,308 spec. Gewicht, löslich in 600 Theilen kalten Wasser, leicht in Weingeist, weniger leicht in Aether. Röthet schwach Lacmus, schmeckt nicht sauer, sondern schwach bitter. Schmilzt in der Wärme, zersetzt sich bei 240° C. unter Entwickelung von Blausäure, Benzonitril und rothgefärbter Benzoësäure; zurück bleibt eine harzige Substanz. Beim Kochen mit starker Salzsäure, mässig verdünnter NO^5 oder verdünnter SO^3, selbst mit Oxalsäurelösung zerlegt sich die Hippursäure in Benzoësäure und Glykokoll.



$$C^{18}H^9NO^6 + 2HO = C^{14}H^6O^4 + C^4H^5NO^4.$$

Siedende Kali- und Natronlauge bewirken dieselbe Spaltung, ebenso gewisse Fermente.

Hippursaurer Kalk = $CaO,C^{18}H^8NO^5 + 3HO$, bildet rhombische Prismen, löslich in 18 Theilen kalten Wasser.

Hippursaures Eisenoxyd ist ein voluminöser, isabellgelber Niederschlag. Bei Einwirkung von NO^3 auf Hippursäure liefert dieselbe Stickgas und Benzoglykolsäure = $C^{14}H^5O^3,C^4H^3O^5$, eine krystallisirbare Säure, die mit Wasser gekocht in Benzoësäure und Glykolsäure zerfällt.

Alanin.

Formel = $C^6H^7NO^4 = C^6H^5(H^2N)O^4$; entdeckt 1850 von Strecker. Entsteht, wenn ein Gemisch von Blausäure und Aldehydammoniak mit überschüssiger HCl versetzt, in einer Retorte bis auf die Hälfte eingekocht wird. (Man nimmt so viel concentrirte Blausäure, dass auf 1 Theil HCy 2 Theile Aldehydammoniak kommen.) Die bei'm Erkalten abgeschiedenen Salmiakkrystalle entfernt man, dampft die Flüssigkeit im Wasserbade ab und zieht den Rückstand mit starkem Weingeist aus. Zu der filtrirten Lösung, welche salzsaures Alanin enthält, gibt man Wasser und PbO,HO, erhitzt, filtrirt, leitet HS durch das Filtrat und verdunstet. Das Alanin krystallisirt aus der rückständigen Lösung in büschelig vereinigten, harten, rhombischen Prismen, löslich in 4,6 Theilen Wasser von 17° C., in 500 Theilen Weingeist von 80 Vol. Proc., nicht in Aether. Schmeckt süss und reagirt neutral. Bei 200° C. sublimirt es zum Theil unverändert, zum Theil zerlegt es sich in C^2O^4 und Aethylamin C^4H^7N.

Mit MnO^2 und HO,SO^3 erhitzt, gibt das Alanin Aldehyd-Ammoniak und Kohlensäure.

Mit NO^3 behandelt, liefert es Milchsäure und Stickgas.



$$C^6H^7NO^4 + NO^3 = HO + 2N + C^6H^6O^6.$$

Salzsaures Alanin = $2C^6H^7NO^4,HCl$ und $C^6H^7NO^4,HCl$ sind krystallisirbar; die Platinverbindung = $2C^6H^7NO^4,HCl,PtCl^2$ bildet gelbe Nadeln.

Alaninsilberoxyd = $AgO,C^6H^6NO^3$.

Butalanin = $C^8H^9NO^4 = C^8H^7(H^2N)O^4$ (Strecker). Noch wenig bekannt.

Valalanin = $C^{10}H^{11}NO^4 = C^{10}H^9(H^2N)O^4$ (von Gorup-Besanez). Neben Leucin in der Bauchspeicheldrüse und der Milz des Ochsen. Prismatische Krystalle von bitterlich-scharfem Geschmack, mit Säuren verbindbar. Liefert bei trockner Destillation Butylamin. (Auch bei den Glykolen macht der Amylenglykol $C^{10}H^{12}O^4$ im Geschmack eine Ausnahme von der Regel. Vergl. S. 252. Die beiden folgenden „Alanine", nämlich Leucin und Tyrosin, sind ohne hervorstechenden Geschmack, also keine Süssstoffe, aber sonst dem Glykokoll verwandte Körper).

Leucin.

Formel = $C^{12}H^{13}NO^4$ = $C^{12}H^{11}(H^2N)O^4$. Aequivalent = 131.

Entdeckt 1818 von Proust; analysirt von Gerhardt und Laurent.

Vorkommen. Im thierischen Organismus sehr verbreitet, theils fertig gebildet, theils als Umsetzungsprodukt bei krankhafter Beschaffenheit gewisser Organe. Man hat es nachgewiesen in Lunge, Leber, Milz, Speicheldrüsen, Lymphdrüsen, Schilddrüse, im Hirn, Pankreas, in Blut und Harn.

Proust fand es im faulen Käse (sein Käseoxyd, Braconnots Aposepedin); W. Crum im faulenden Getreidekleber; H. Ludwig im Fliegenschwamm (Amanita muscaria).

Bildung. Bei Einwirkung starker Säuren und Alkalien auf Muskelfibrin, Eiweiss, Caseïn, Globulin, Haematin, elastisches Gewebe, Horn, Federn, Haare, Igelstacheln, Maikäferflügeldecken, Seide, Hefe etc. Gewöhnlich wird es dabei neben Tyrosin erhalten.

Abscheidung. Die leucinhaltigen Organe werden zerhackt, mit grobem Glaspulver gemengt, zerquetscht und mit kaltem Wasser ausgezogen. Der durch Erhitzen von Albumin befreite Auszug wird mit Bleiessig gefällt, das Filtrat durch HS vom Pb befreit, zum Syrup abgedampft, dieser mit Weingeist gemischt und aus der weingeistigen Lösung durch Verdunstung das Leucin krystallisiren gelassen.

Darstellung aus Horn nach Schwanert. 2 Pfund Hornspähne werden mit verdünnter Schwefelsäure (aus 2 Pfunden HO,SO^3 und 13 Pfunden Wasser) 24 Stunden lang, unter stetem Ersatz des verdampften Wassers gekocht. Die noch heisse Flüssigkeit wird mit Kalkmilch neutralisirt, der Gyps abfiltrirt, das Filtrat auf etwa 12 Pfund eingedampft, durch Oxalsäure von dem noch gelösten Kalk befreit, bis zum Erscheinen einer Krystallhaut eingedampft und erkalten gelassen. Leucin und Tyrosin scheiden sich in Blättchen und Körnchen aus. Nach 2maligem Umkrystallisiren löst man sie in so viel heissem Wasser, dass nach dem Erkalten sich nur ein geringer Theil des Gelösten wieder abscheidet; diese Abscheidung besteht aus Nadeln des im Wasser schwer löslichen Tyrosins. Die concentrirte Leucinlösung wird durch Thierkohle entfärbt, noch mehr eingeengt und daraus durch Krystallisation das Leucin gewonnen, das man presst und aus Weingeist umkrystallisirt.

Die Gewinnung aus Albumin, Caseïn und Fibrin nach Bopp siehe in Annal. d. Chem. und Pharm. Bd. 59. S. 20.

Aus Valeraldehyd-Ammoniak und Blausäure erhielt Limpricht durch Kochen mit HCl etc. Leucin in ähnlicher Weise, wie Strecker sein Alanin aus Aldehyd-Ammoniak etc.

Eigenschaften. Das Leucin krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen, ist ohne Geruch und Geschmack (nach Braconnot schmeckt es schwach nach Fleischbrühe) und von neutraler Reaction. Löst sich in 28 Theilen kalten Wasser, leichter in heissem Wasser, in 658 Theilen kalten Weingeist von 0,828 spec. Gew.; es ist unlöslich in Aether. Schmilzt bei 170° C. und zerlegt sich bei 180° C. fast vollständig in Amylamin und Kohlensäure. In einer geneigten, unten und oben offenen Glasröhre erhitzt, sublimirt es in lockeren, weissen wolligen Flöckchen. Wird Leucin mit wasserfreier SO^3 auf 100° C. erhitzt, so entwickeln sich CO^2 und SO^2 und der mit Wasser gemischte Rückstand liefert destillirt Valeraldehyd.

Bei Einwirkung von Chlor oder von MnO^2 und SO^3 auf wässriges Leucin entstehen Valeronitril $C^{10}H^9N$ und C^2O^4 (Schwanert). Uebermangansaures Kali bildet aus Leucin Valeriansäure, Oxalsäure und Am-

moniak und durch weitere Zersetzung entstehen aus der Valeriansäure Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure und Kohlensäure (Neubauer). Mit PbO^2 destillirt, liefert es Butyraldehyd, Ammoniak und Kohlensäure; mit KO,HO geschmolzen H-gas, Ammoniak und Valeriansäure (Liebig).

Wässriges Leucin, mit faulendem Fibrin bei mässiger Wärme einige Wochen hingestellt, liefert reichlich valeriansaures Ammoniak (Bopp).

Die wässrige Leucinlösung wird von keinem anderen Metallsalze gefällt, als durch salpetersaures Quecksilberoxyd (Braconnot); bei reinem Leucin sind Flüssigkeit und Niederschlag weiss, bei tyrosinhaltigem aber roth (R. Hoffmann und Städeler). Bleiessig fällt nicht das Leucin, aber ammoniakalischer Bleiessig gibt glänzende Blättchen von $PbO,C^{12}H^{13}NO^4$.

Salpetersaures Leucin (Leucinsalpetersäure) = $C^{12}H^{13}NO^4,HO,NO^5$ bildet weisse, sauer schmeckende Nadeln und liefert mit CaO, MgO und AgO kryst. Salze. Das Kalksalz = $CaO,C^{12}H^{13}NO^4,NO^5$.

Mit NO^3 behandelt, liefert das Leucin Stickgas und Leucinsäure = $C^{12}H^{12}O^6$, homolog der Milchsäure, siehe S. 254.

Tyrosin.

Formel = $C^{18}H^{11}NO^6$ = $HO,C^4H^4OH^2N,C^{14}H^4O^2O^2$. Aequivalent = 181.

Geschichtliches. Zuerst von Liebig (1846) durch Behandlung des Käses (τυρός) mit schmelzendem Kali erhalten, später vornehmlich von Strecker und Städeler untersucht. Strecker erkannte es als eine Salicylverbindung.

Vorkommen. In der Cochenille (Warren de la Rue), in Raupen und Puppen (nicht in den Schmetterlingen, die aber Leucin enthalten), in Spinnen, in Flusskrebsen; nach Frerichs und Städeler zuweilen in der Milz, im Pankreas und in krankhafter Leber, begleitet von Leucin.

Bildung. Durch Säuren und Alkalien aus denselben stickstoffhaltigen Thiersubstanzen darstellbar, wie das Leucin (nach den Versuchen von Liebig und Bopp, Hinterberger, Leyer, Köller und Städeler); auch aus Thierschleim, Gliadin des Weizens und nach A. Müller als Fäulnissprodukt der Bierhefe.

Darstellung. Aus Raupen nach Städeler. Sie werden frisch mit Glaspulver zerrieben, der Brei wird mit Weingeist angerührt, im Wasserbade erwärmt, dann ausgepresst; der Rückstand wird 1 Stunde lang mit Wasser bei 50° bis 60° C. digerirt und der Auszug ebenfalls abgepresst. Man destillirt vom ersten Auszuge den Weingeist ab, vereinigt den Rückstand mit dem wässrigen Auszuge, fällt mit Bleiessig, entfernt aus dem Filtrate das Pb durch HS und verdunstet es zum Syrup, aus welchem bei'm Stehen ein Gemenge von Tyrosin und Leucin anschiesst.

Aus Ochsenhorn. Auf 1 Theil Hornspähne nimmt man 1, höchstens 2 Theile HO,SO^3, verdünnt diese mit 4 bis 4½ Theile Wasser und kocht 16 Stunden lang unter Ersetzung des verdampften Wassers (Städeler). Man nimmt 1 Theil HO,SO^3 auf 1½ Theil Wasser und kocht 1 Theil Hornspähne mit 10 Theilen dieser verdünnten Säure oder 1 Theil Hühnereiweiss mit 5 Theilen derselben (Erlenmeyer und Schäffer). Das Kochen kann im Kupferkessel geschehen, die Sättigung der Säure mit Kalkbrei. Bei'm Einkochen des Filtrats scheidet sich das etwa gelöste Cu als Cu^2O oder Cu^2S ab. Die ersten Krystallisationen enthalten Tyrosin, die späteren Tyrosin und Leucin.

Reinigung. Man rührt das rohe Tyrosin mit verdünnter Kalilauge zu einem sehr dünnen Brei an, erhitzt und filtrirt; der Rückstand wird noch ein-

mal ebenso behandelt, dann ausgewaschen. Aus der alkalischen Tyrosinlösung fällt man den mitgelösten Kalk durch NaO,CO^2, filtrirt, sättigt das Filtrat annähernd mit verdünnter SO^6 und übersättigt es dann mit Essigsäure.

Das Tyrosin scheidet sich ab und bewirkt breiartiges Erstarren des Gemisches. Nach 12stündiger Ruhe wird es gesammelt, gepresst, mit kaltem Wasser gewaschen und in ziemlich concentrirter Ammoniakflüssigkeit gelöst. Bei'm Abdunsten des Ammoniaks aus der häufig umgerührten Flüssigkeit scheidet sich das Tyrosin in gelblichen Krystallbüscheln und Krusten aus, (etwa 4 Procent des genommenen Horns betragend; nebenbei gewinnt man etwa doppelt soviel Leucin).

Bei Arbeiten mit kleinen Mengen ist es besser, anstatt der NaO-lauge und des NaO,CO^2 Ammoniak und kohlensaures Ammoniak zur Reinigung anzuwenden.

Um eine, dem Tyrosin (und auch dem Leucin) hartnäckig anhängende schwefelhaltige Substanz demselben zu entziehen, löst man es in lauwarmem Wasser, mischt etwas Bleiessig hinzu, filtrirt, entfernt das Blei durch HS und dampft zur Krystallisation ein (Städeler).

Aus Horn bekommt man gegen 3,6 Proc. Tyrosin auf 10 Proc. Leucin (Erlenmeyer und Schäfer).

Eigenschaften des Tyrosins. Sehr feine, farblose, sternförmig verfilzte Nadeln, löslich in 1900 Theilen Wasser von 16° C., in 150 Theilen siedenden Wasser und erst in 13500 Theilen kalten 90 procentigen Weingeist. Nicht wesentlich löslicher in siedendem Weingeist, unlöslich in Aether. Leicht löslich in alkalischen Laugen. 1 Theil desselben löst sich in 30 Theilen Ammoniakflüssigkeit von 5 Procent H^3N-gehalt. Leicht löslich in Mineralsäuren. Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, löst es sich darin mit vorübergehend rother Farbe; wird die Lösung mit Wasser verdünnt, mit BaO,CO^2 neutralisirt, aufgekocht, filtrirt und concentrirt, so gibt sie mit Fe^2Cl^3 eine schön violette Färbung. (Piria, Städeler). Hierbei entstehen einbasische und zweibasische Tyrosinschwefelsäure, erstere bei Einwirkung der 4—5fachen, letztere bei der Einwirkung der 10—15fachen Menge HO,SO^3 auf Tyrosin.

Die einbasische Säure = $HO,C^{18}H^{10}NO^5,S^2O^6$ mit 4HO verbunden ist stärkemehlartig und liefert mit Baryt ein bitterschmeckendes und auch ein intensivsüssschmeckendes, amorphes, neutrales Salz.

Die zweibasische Säure = $2HO,C^{18}H^9NO^4,S^2O^6$ gibt ein kryst. geschmackloses, alkalisch reagirendes Barytsalz = $2BaO,C^{18}H^9NO^4,S^2O^6 + 6HO$. Die Lösungen beider Säuren färben sich durch wenig Fe^2Cl^3 prachtvoll violett (ungemein empfindliche Reaction; Analogie mit Phenylschwefelsäure und Sulfosalicylsäure).

Tyrosinbaryt = $2BaO,C^{18}H^9NO^4 + 4HO$ bildet dicke Prismen von alkalischer Reaction, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Liefert bei der trockenen Destillation Phenol $C^{12}H^6O^2$, Ammoniak und C^2O^4.

Tyrosinsilberoxyd = $AgO,C^{18}H^{10}NO^5 + HO$ entsteht bei'm Mischen einer gesättigten, ammoniakalischen Tyrosinlösung mit einer concentrirten Lösung des AgO,NO^5 und Neutralisation des Gemisches mit NO^5; bildet mikroskopische Tafeln, wenig löslich in Wasser und geröthetes Lacmus bläuend.

Ammoniakalischer Bleiessig fällt die Tyrosinlösung, (Bleiessig allein nicht).

Eine wässrige Lösung des Tyrosins, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd vermischt, bleibt klar; auf Zusatz von etwas Natronlauge entsteht ein weisser Niederschlag, welcher HgO,NO^5 und Tyrosin enthält. Zersetzt man den gut ausgewaschenen Niederschlag unter Wasser mit HS und

verdampft das Tyrosin- und NO^5-haltige Filtrat, so bleibt ein tief rothbrauner Rückstand. Kocht man eine mit HgO,NO^5 gemischte Tyrosinlösung, so färbt sie sich roth und es scheidet sich ein tief braunrother Niederschlag ab, während die überstehende Flüssigkeit farblos erscheint (Hoffmann, Städeler).

Salzsaures Tyrosin = $C^{18}H^{11}NO^6,HCl$ entsteht bei'm Lösen des Tyrosins in concentrirter HCl; es bildet sauer schmeckende Prismen, die durch Wasser in niederfallendes Tyrosin und in eine Lösung von saurem salzsauren Tyrosin zersetzt werden.

Schwefelsaures Tyrosin = $C^{18}H^{11}NO^6,2HO,S^2O^6$ bildet feine Nadeln von angenehm saurem Geschmack.

Salpetersaures Tyrosin = $C^{18}H^{11}NO^6,HO,NO^5$, erscheint in farblosen Nadeln, deren Lösung sich bald röthet.

Löst man Tyrosin in starker NO^5, so scheiden sich aus der Lösung bald bräunlichgelbe Krystalle von salpetersaurem Nitrotyrosin ab = $C^{18}H^{10}(NO^4)NO^6,HO,NO^5$, aus dessen wässriger Lösung durch H^3N das basische Nitrotyrosin = $C^{18}H^{10}(NO^4)NO^6$ als schwefelgelbe Krystalle abgeschieden werden kann. Auch ein säuerlich schmeckendes, die Haut dauerhaft gelb färbendes Dinitrotyrosin = $C^{18}H^9(NO^4)^2NO^6$ ist dargestellt worden.

Mit KO,Cr^2O^6 und HO,SO^3 destillirt, liefert das Tyrosin Bittermandelöl, Benzoësäure, Blausäure, Essigsäure, Ameisensäure und C^2O^4 (Fröhde).

Mit HCl und KO,ClO^5 erhitzt, gibt das Tyrosin gechlortes Aceton und Chloranil (Perchlorchinon) = $C^{12}Cl^4O^4$.

Während Glykokoll, Leucin und Benzamsäure (siehe S. 360) den Charakter von einbasischen Säuren besitzen, tritt das Tyrosin als schwache zweibasische Säure auf (Städeler).

Erythrosin nennt Städeler den rothen Farbstoff, gebildet aus Tyrosin durch NO^5. Er ist amorph, dunkelrothbraun, unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether, leicht löslich in SO^3-haltigem Weingeist, daraus durch H^3N nur theilweise fällbar; die Lösung erscheint im durchfallenden Lichte grünlich, bei auffallendem Lichte undurchsichtig roth, ganz ähnlich dem defibrinirten Blute.

Löslich in KO- und NaO-lauge zu braunrother bis dunkelvioletter Flüssigkeit, die bei Luftzutritt bald grün wird. HO,SO^3 löst das Erythrosin mit violetter Farbe.

Ratanhin = $C^{20}H^{13}NO^6$ (E. Ruge). Von Wittstein (1854) im amerikanischen Ratanhiaextract entdeckt, aber für Tyrosin gehalten. Ruge fand 1862, dass es C^2H^2 mehr als Tyrosin entählt. Ratanhiaextract enthält davon 1,26 Procent. Man fällt die wässrige Auflösung desselben mit Bleiessig, entfernt aus dem Filtrate durch HS das Pb und verdunstet auf ein kleines Volumen; die nach 12stündigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle werden gesammelt und durch Umkrystallisiren aus H^3N-lösung gereinigt.

Eigenschaften. Zarte, weisse, verfitzte Nadeln, löslich in 1800 bis 560 Theilen kalten und in 125 Theilen siedenden Wasser. Unlöslich in Alkohol und Aether. Mit verdünnter Salpetersäure erwärmt, färbt sich die Lösung rosenroth, rubinroth, violett bis indigblau, durch Bildung harzartiger Substanz. Ratanhinschwefelsäure = $HO,C^{20}H^{12}NO^5,S^2O^6 + 2HO$ krystallisirt in farblosen Tafeln und färbt sich mit Fe^2Cl^3 prachtvoll violett. Ebenso die Lösung des krystallisirbaren Barytsalzes $2BaO,C^{20}H^{11}NO^4,S^2O^6 + 5HO$.

Salzsaures Ratanhin = $C^{20}H^{13}NO^6,HCl$ erscheint in farblosen Prismen von saurer Reaction. Die Barytverbindung des Ratanhins = $2BaO,C^{20}H^{11}NO^4$.

Die wässrige Ratanhinlösung wird nicht gefällt durch Bleiessig; HgO,NO^5 bewirkt nach einiger Zeit rosenrothe Färbung, dann eine Fällung braunrother Flocken.

Anhang

zu den stickstoffhaltigen Süssstoffen, namentlich zu dem Glykokoll.

Gallenstoffe.

Die Galle, das Absonderungsprodukt der Leber, besteht der Hauptmasse nach aus der wässrigen Lösung des Natronsalzes einer stickstoff- und schwefelhaltigen, gemengt mit dem Natronsalze einer schwefelfreien, stickstoffhaltigen organischen Säure.

Bei vielen Thieren ist die letztere Glykocholsäure = $C^{52}H^{43}NO^{12}$ (eine aus Glykokoll $C^4H^5NO^4$ und Cholsäure = $C^{48}H^{40}O^{10}$ gepaarte Säure); die Schweinegalle enthält statt ihrer die Hyocholsäure = $C^{54}H^{43}NO^{10}$ (gepaart aus Glykokoll und Hyocholalsäure = $C^{50}H^{40}O^8$).

Die schwefelhaltige Säure der Galle des Ochsen und vieler anderer Thiere ist Taurocholsäure = $C^{52}H^{45}NS^2O^{14}$ (gepaart aus Taurin = $C^4H^7NS^2O^6$ und Cholsäure $C^{48}H^{40}O^{10}$).

Die Menge der Taurocholsäure schwankt bedeutend, denn man findet in den getrockneten Gallen verschiedener Thiere 0,5 bis 6 Procent Schwefel.

Die Farbe der Gallen rührt von eigenthümlichen Farbstoffen her, dem Bilirubin = $C^{32}H^{18}N^2O^6$, Bilifuscin = $C^{32}H^{20}N^2O^8$, Biliverdin = $C^{32}H^{20}N^2O^{10}$, Biliprasin = $C^{32}H^{22}N^2O^{12}$ und Bilihumin (Städeler Ann. Chem. Pharm. 1864. 132, 343). Als weitere Bestandtheile der Gallen sind namhaft zu machen: das stark basische Cholin = $C^{10}H^{13}NO^2$ (in der Schweinsgalle), isomer mit dem Sinkalin aus gelbem Senfsamen; das alkohol-(äthal)-artige Cholesterin = $C^{52}H^{44}O^2 + 2HO$, fette Säuren, Glycerinfette, unter ihnen das Lecithin (phosphorsaures- stearinsaures- ölsaures Glycerin), Paramilchsäure $C^6H^6O^6$, extractive Stoffe, moschusartig riechende Substanz, NaCl, phosphorsaures Natron und phosphorsaurer Kalk; endlich mechanisch beigemengter Gallenblasenschleim.

Die Reaction der Galle ist zuweilen neutral, gewöhnlich aber schwach alkalisch; bei Fuchs und Wolf ist sie sauer.

Die Ochsengalle gibt eingedampft 8,5 bis 13 Procent Trockensubstanz. Frisch ist sie eine gelbgrüne, fadenziehende Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch und widerlichem, süsslich bitteren

Geschmack. Die eingedickte Ochsengalle, Fel Tauri inspissatum, ist eine grünlichbraune zähe Masse.

Fel Tauri depuratum siccum Pharm. bor. ed. VII. wird durch Mischen der frischen Ochsengalle mit gleichen Theilen Spirit. Vini rectificatiss., Abziehen des Weingeistes vom Filtrate im Wasserbade, Behandlung des wässrigen Rückstandes mit, durch HCl gereinigter, feuchter Thierkohle und Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit zur Trockne bereitet. 100 Theile Ochsengalle geben fast 7 Theile des Präparats, welches ein leicht feucht werdendes, gelblichweisses Pulver darstellt, klar löslich in Wasser und höchstrectificirtem Weingeist und bei'm Verbrennen etwas weisse, alkalisch reagirende Asche hinterlässt.

Glykocholsäure.

Formel = $C^{52}H^{43}NO^{12}$ = HO,$C^{52}H^{42}NO^{11}$ (Strecker). Aeq. = 465.
Entdeckt 1826 von L. Gmelin (dessen Cholsäure).

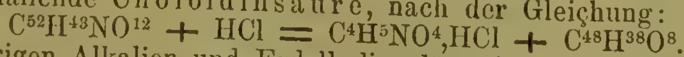
Sie findet sich in dem Niederschlage, welchen Bleizucker in der frischen Galle bewirkt; die davon abfiltrirte Flüssigkeit gibt mit Bleiessig einen zusammenbackenden Niederschlag, der viel Taurocholsäure enthält, gemengt mit etwas Glykocholsäure. Zur Abscheidung der Glykocholsäure wird der Bleizuckerniederschlag getrocknet, mit 85procentigem Weingeist ausgekocht und durch das heisse Filtrat HS-gas geleitet. Das gefällte PbS wird zuerst mit HS-wasser, dann mit reinem Wasser ausgewaschen, das Waschwasser mit dem weingeistigen Filtrat gemischt und die milchige Mischung 12–24 Stunden ruhig stehen gelassen; die Glykocholsäure scheidet sich dann in sternförmig gruppirten, feinen Nadeln aus. Aus der Mutterlauge erhält man durch vorsichtiges Verdunsten noch etwas Glykocholsäure.

Eigenschaften. Die Glykocholsäure bildet mikroskopische, weisse Nadeln, die zwischen Papier getrocknet zu einem seideglänzenden Blatte sich verweben. Schmeckt sehr süss, hintennach etwas scharf und bitter. Geht leicht in den amorphen Zustand über. Löst sich in 303 Theilen kalten und 120 Theilen siedenden Wasser; die Lösung röthet Lacmus.

In Alkohol äusserst leichtlöslich; beim Abdunsten bleibt ein harzartiger Rückstand. In Aether nur sehr wenig löslich, aber leicht in Aetheralkohol. Die ätherische Lösung hinterläst Krystalle von Glykocholsäure bei'm Verdunsten.

Reichlich löslich in kalter SO^3,HCl und Essigsäure; die essigsaure Lösung läst krystallinische Säure bei'm Verdunsten zurück.

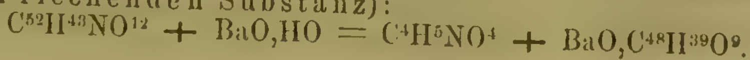
Bei'm Kochen der schwefelsauren oder salzsauren Lösung wird die Glykocholsäure gespalten in gelöst bleibendes Glykokoll = $C^4H^5NO^4$ und ölig-harzig niederfallende Choloidinsäure, nach der Gleichung:



$$C^{52}H^{43}NO^{12} + HCl = C^4H^5NO^4,HCl + C^{48}H^{38}O^8.$$

In wässrigen Alkalien und Erdalkalien löst sich die Glykocholsäure leicht auf; aus diesen Lösungen wird sie durch Essigsäure unverändert gefällt. Der anfangs amorphe Niederschlag wird nach einigem Stehen krystallinisch.

Kocht man die Lösung der Glykocholsäure in überschüssigem Barytwasser wenigstens 12 Stunden lang, so erhält man Glykokoll und Cholalsäure = $C^{48}H^{40}O^{10}$ (nebenbei entweichen kleine Mengen von Ammoniak und einer unangenehm riechenden Substanz):



$$C^{52}H^{43}NO^{12} + BaO,HO = C^4H^5NO^4 + BaO,C^{48}H^{39}O^9.$$

Mit Zucker und concentrirter Schwefelsäure zusammengerieben, färbt sich die Glykocholsäure violettroth. (Pettenkofers Gallenprobe).

Die glykocholsauren Alkalien und Erdalkalien lösen sich leicht in Wasser; die Salze der Schwermetalloxyde sind unlöslich in Wasser. Alle Salze der Glykocholsäure lösen sich in Weingeist.

Die neutralen glykocholsauren Alkalisalze schmecken süss; sie fällen den Bleiessig, Bleizucker, die Fe^2O^3—CuO— und AgO-Salze.

Das glykocholsaure Natron = NaO,$C^{52}H^{42}NO^{11}$ bildet den Hauptbestandtheil der Rindsgalle und kann daraus direct dargestellt werden durch Lösen der im Wasserbade eingetrockneten Galle in absolutem Alkohol, Vermischen der Lösung mit Aether und ruhiges Hinstellen; der anfangs syrupartige Niederschlag verwandelt sich nach einiger Zeit in Kryställchen von glykocholsaurem Natron, welchen kleine Mengen von glykocholsaurem H^4NO,—KO und —MgO beigesellt sind. Das reine glykocholsaure NaO bildet sternförmig gruppirte, weisse Nadeln, die in der Hitze schmelzen, mit russender Flamme verbrennen und eine KCy-haltige Asche hinterlassen. Aus seiner wässrigen Lösung wird es durch concentrirte NaOlauge oder NaO,CO^2 als amorphe Masse gefällt. Beim Kochen der Glykocholsäure mit Wasser entsteht Paracholsäure = $C^{52}H^{43}NO^{12}$, perlmutterglänzende sechsseitige Täfelchen, unlöslich in Wasser, aber leichtlöslich in Alkohol, aus welcher Lösung durch Wasserzusatz wiederhergestellte Glykocholsäure abgeschieden wird.

Cholalsäure = HO,$C^{48}H^{39}O^9$ = $C^{48}H^{40}O^{10}$ (bei 140° C. getrocknet). Strecker. Syn. Cholsäure (Demarçay). Das der Glykocholsäure und Taurocholsäure gemeinschaftliche Spaltungsprodukt bei'm Kochen derselben mit alkalischen Laugen. Aus ihren Salzen scheidet sich die Cholalsäure nach Zusatz von HCl als zähes, harzartiges Hydrat ab, welches bald fest und krystallinisch wird. Das Cholalsäurehydrat $C^{48}H^{40}O^{10}$ krystallisirt mit 1, 2 und 5 Aequivalenten HO. Die Krystalle sind blendend weiss, ihr Pulver ist stäubend. Die Cholalsäure schmilzt in der Hitze und verbrennt unter Ausstossung weihrauchartig riechender Dämpfe. Die krystallisirte Cholalsäure $C^{48}H^{40}O^{10}$ + 5HO löst sich in 4000 Theilen kalten und in 750 Theilen siedenden Wasser, in 21 Theilen kalten 70 procent. Weingeist und 27 Theilen Aether; die alkoholische Lösung röthet Lacmus. Sie schmeckt etwas bitter, mit unbedeutendem süssen Nachgeschmack. Aus der mit Wasser verdünnten, alkoholischen Lösung scheidet sich die Säure anfangs milchig ab und erst bei'm Stehen krystallinisch. Mit Zucker und HO,SO^3 zusammengerieben, gibt sie ein violettrothes Gemisch.

Cholalsaure Alkalien sind krystallisirbar, leicht löslich in Wasser, von stark bitterem, hintennach wenig süssen Geschmack. Sie fällen die CuO-, Hg^2O-, HgO- und AgO-Salze.

Cholalsaurer Kalk und Baryt sind krystallisirbar, löslich in Wasser; das Barytsalz in 30 Theilen kalten und 23 Theilen siedenden Wasser. Auf 200° C. erhitzt, geht die Cholalsäure durch Verlust von 2 Aequivalenten HO in Choloidinsäure = $C^{48}H^{38}O^8$ über; mit HCl gekocht, liefert sie ebenfalls Choloidinsäure, welche dann durch abermaligen Verlust von 2HO in Dyslysin $C^{48}H^{36}O^6$ verwandelt wird. Mit rauchender Salpetersäure behandelt, gibt die Cholalsäure zahlreiche Zersetzungsprodukte, nämlich Choloïdansäure = $C^{32}H^{24}O^{14}$ (haarförmige, prismatische Krystalle), Cholesterinsäure = 2HO, $C^{16}H^8O^8$, Cholacrol = $C^8H^5N^2O^{13}$ (ölig, von zimmtartigem, betäubenden Geruch), Trinitroform = $C^2H(NO^4)^3$, Caprinsäure, Caprylsäure, Buttersäure, Essigsäure und Oxalsäure.

Choloidinsäure = $C^{48}H^{38}O^8$ (sogenanntes Gallenharz).

Zersetzungsprodukt der Glykocholsäure, der Taurocholsäure und der, ihnen beiden gemeinschaftlichen Cholalsäure bei Einwirkung von Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure. Entsteht auch bei der Fäulniss der Galle.

Eigenschaften. Gelbliche, amorphe, zu Pulver zerreibliche Masse, bei etwas über 150° C. schmelzend, geruchlos, von bitterem Geschmack. Der Staub derselben reizt die Schleimhäute der Respirationsorgane sehr stark. Unlöslich in Wasser, schmilzt aber in heissem Wasser zu einer pflasterartig knetbaren Masse. Leichtlöslich in Alkohol, daraus durch Wasser öligharzig abscheidbar. Aether löst sie nur schwierig. Sie löst sich in alkalischen Laugen und sättigt die Alkalien vollkommen; aus diesen Lösungen scheiden Säuren sich zusammenballende Flocken von Choloidinsäure ab.

Die choloidinsauren Salze sind amorph und schmecken bitter, ohne süssen Nachgeschmack. Choloidinsaure Erden und Schwermetalloxyde sind pflasterartig klebende, in Wasser unlösliche, in Weingeist lösliche Massen. Mit Zucker und HO,SO^3 gemischt, färbt sich die Choloidinsäure violettroth. Auf 300° C. erhitzt, gibt sie Wasser ab und liefert braungefärbtes Dyslysin, welches stärker erhitzt, unter Verbreitung weihrauchartig riechender Dämpfe verkohlt.

(Die Chinovasäure = $C^{48}H^{38}O^8$ = $2HO,C^{48}H^{36}O^6$ ist mit der Choloidinsäure isomer. Sie gibt mit Zucker und HO,SO^3 ein violettrothes Gemisch und verbreitet bei'm Erhitzen ebenfalls weihrauchartig riechende Dämpfe H. Ludwig).

Dyslysin = $C^{48}H^{36}O^6$ (Strecker), kann als das Anhydrid der Cholalsäure (und Choloidinsäure) betrachtet werden. Es ist eine amorphe, grauweisse bis braune Masse, unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, wenig löslich in siedendem Alkohol, löslich in Aether und siedender weingeistiger Kalilauge. Aus letzterer scheidet HCl aber nicht Dyslysin ab, sondern ein Gemenge von Cholalsäure und Choloidinsäure. Hoppe-Seyler hält die Choloidinsäure für ein Gemenge von Dyslysin und Cholalsäure.

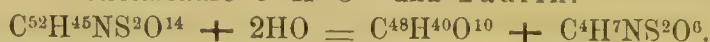
Taurocholsäure oder Choleinsäure.

Formel = $C^{52}H^{45}NS^2O^{14}$. Aequivalent = 515.

Findet sich neben Glykocholsäure in der Galle des Menschen, Bären, Fuchses, Hundes, Wolfs, Rindes, Hammels, der Ziege, des Huhns, der Flussfische, der Schlangen und Frösche. Sie läst sich ziemlich vollständig von der Glykocholsäure trennen, indem man die alkoholische Lösung der im Wasserbade eingetrockneten Galle (z. B. der Ochsengalle) theilweise mit Aether fällt, den zuerst entstandenen Niederschlag, welcher vorzugsweise aus choleïnsaurem Natron besteht, wieder in Alkohol löst und aufs Neue mit Aether fällt. Der Niederschlag wird in Wasser gelöst, durch Bleiessig gefällt, die Bleiverbindung in Wasser vertheilt, durch HS zersetzt und das Filtrat bei einer 50° C. nicht übersteigenden Temperatur verdunstet.

Eigenschaften der Taurocholsäure. Weisses, amorphes, äusserst hygroskopisches Pulver, leichtlöslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether. Die Lösungen röthen Lacmus und schmecken intensiv bitter. Mit Zucker und HO,SO^3 gemischt, färbt sie sich violettroth. Schon bei'm Abdampfen ihrer wässrigen Lösung über 50° C. erleidet die Choleïnsäure eine Zersetzung, die sich durch Fällung auf Zusatz von Mineralsäuren kund gibt, welche die unzersetzte Choleïnsäure nicht fällen. Die Taurocholsäure neutralisirt die Alkalien vollständig; ihre Salze sind beständiger, als die freie Säure. Die Salze der Alkalien und Erdalkalien lösen sich leicht in Wasser und Alkohol und schmecken sehr süss, hintennach nur wenig bitter. Mit Aether in Berührung, nehmen sie krystallinische Beschaffenheit an. Bleiessig fällt aus ihrer wässrigen Lösung einen weissen Niederschlag, der bald pflasterartig zusammenbackt. (Bleizucker gibt keine Fällung). Concentrirte KO-lauge fällt taurocholsaures Alkali aus der wässrigen Lösung; Säuren fällen die Lösung nicht. Bei'm Kochen mit HCl trübt sich die Lösung der Taurocholsäure durch

Abscheidung ölartiger, bald festwerdender Choloidinsäure, während Taurin $= C^4H^7NS^2O^6$ in Lösung bleibt. Mit Barytwasser gekocht zerfällt die Taurocholsäure in Cholalsäure $C^{48}H^{40}O^{10}$ und Taurin:



$$C^{52}H^{45}NS^2O^{14} + 2HO = C^{48}H^{40}O^{10} + C^4H^7NS^2O^6.$$

Taurin $= C^4H^7NS^2O^6$ (Redtenbacher). Entdeckt von L. Gmelin, von Strecker aus isaethionsaurem Ammoniak $= H^4NO,C^4H^4O^2,HO,S^2O^4$ durch Erhitzung auf 210° bis 220° C. künstlich dargestellt. $(H^4NO,C^4H^4,HO,S^2O^6)-2HO = C^4H^7NS^2O^6 =$ Isaethionsäureamid $= C^4H^5S^2O^6,H^2N$.

Es entsteht, wie angegeben bei Spaltung der Taurocholsäure durch Einwirkung starker Säuren und Alkalien, so wie bei der Fäulniss der Galle. In der frischen Ochsengalle ist noch kein Taurin vorhanden. Fremy und Valenciennes fanden Taurin in den Muskeln des Tintenfisches und der Auster, Limpricht in bedeutender Menge in den Muskeln verschiedener Fische und im Pferdefleische; Cloëtta hatte vorher schon Taurin in Lungen und Nieren des Ochsen nachgewiesen.

Darstellung aus Ochsengalle, nach von Gorup-Besanez. Man versetzt die Galle mit HCl, trennt den schleimigen Niederschlag durch ein Filter und kocht das saure Filtrat unter Ersetzung des verdampften Wassers so lange, bis sich nichts Harziges mehr abscheidet. Die braune Harzmasse (rohe Choloïdinsäure) wird abfiltrirt, das Filtrat eingedunstet, das dabei auskrystallisirende NaCl entfernt, durch Zusatz von Alkohol aus der Lösung das Taurin gefällt und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Eigenschaften. Das Taurin bildet farblose, prismatische Krystalle des 2- und 1 gliedrigen Systems, von kühlendem, pikanten (weder süssem noch salzigem) Geschmack, neutraler Reaction, löslich in 16 Theilen Wasser von 12° C., fast unlöslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Mit Kalilauge eingekocht, gibt es Ammoniakgas und ein farbloses Salzgemenge von essigsaurem und schwefligsaurem Kali.

Mit Zucker und HO,SO^3 zusammengerieben, färbt es sich intensiv gelb dann braunroth. Seine wässrige Lösung wird nicht gefällt durch NO^5,HCl, $KO,H^3N,Fe^2Cl^3,HgCl,SnCl - CuO,SO^3 - Hg^2O,NO^5 - AgO,NO^5$ oder Alaun (L. Gmelin). Es verbindet sich weder mit Säuren, noch mit Basen, noch mit Salzen (von Gorup-Besanez).

Unveränderlich bei 100° C.; stärker erhitzt, verkohlt es unter Entwickelung von Dämpfen, die süsslich brenzlich und brennendem Indigo ähnlich riechen. Der trocknen Destillation unterworfen, gibt es SO^2, Essigsäure, brenzliches Oel und ein säuerliches Wasser, welches ein Ammoniaksalz enthält, das Fe^2Cl^3 röthet (L. Gmelin). Durch salpetrige Säure wird das Taurin in Isaethionsäure verwandelt. $C^4H^7NS^2O^6 + NO^3 = HO + 2N + C^4H^6S^2O^8$. Wässriger Taurin löst PbO und AgO auf.

Hyocholsäure $= C^{54}H^{43}NO^{10}$ und Hyocholeinsäure (letztere N- und S-haltig) sind Bestandtheile der Schweinegalle. Die Hyocholsäure ist farblos, harzartig, von intensiv bitterem Geschmack und lacmusröthend. Mit Barytwasser gekocht, zerfällt sie in Glykokoll und krystallisirbare Hyocholalsäure $= C^{50}H^{40}O^8$. Die Hyocholeinsäure zerfällt leicht in Hyocholalsäure und Taurin.

Cholsäure, Choleïnsäure, Cholalsäure und Hyocholsäure wirken circularpolarisirend und sind rechtsdrehend (Strecker).

Lithofellinsäure oder Bezoarsäure $= C^{40}H^{36}O^8 = HO,C^{40}H^{35}O^7$. Entdeckt von F. Göbel. Findet sich als amorphe Modification in gewissen orientalischen Bezoaren (Darmconcretionen von Antilopen). Zu ihrer Abscheidung löst man solche Bezoare in Kalilauge, fällt die mit Wasser verdünnte, filtrirte Lösung mit HCl, löst den gesammelten Niederschlag in siedendem Weingeist und lässt durch Verdunstung krystallisiren.

Eigenschaften der Lithofellinsäure. Farblose, mikroskopische sechsseitige Prismen, die bei 205° C. schmelzen; die Flüssigkeit erstarrt bei'm Abkühlen krystallinisch. War dieselbe etwas über 205° C. erhitzt worden, so erstarrt sie zu amorphem Glas, das schon zwischen 105° und 110° C. schmilzt. Unlöslich in Wasser, löslich in 30 Theilen absoluten Alkohol bei 20° C. und in 500 Theilen kalten Aether. Löslich in Essigsäure und concentrirter Schwefelsäure. Färbt sich mit Zucker und HO,SO^3 zusammengerieben purpurviolett. Ihre Alkalisalze sind leichtlöslich in Wasser. Lithofellinsaures Bleioxyd $= 3PbO,2C^{40}H^{35}O^7$ ist ein weisser, in der Wärme pflasterartiger Niederschlag. Bei'm Erhitzen an der Luft gibt die Lithofellinsäure weisse, schwach aromatisch riechende Dämpfe, die mit russender Flamme verbrennen.

Der trocknen Destillation unterworfen, gibt sie Brenzlithofellinsäure $= C^{40}H^{34}O^6$ und ein nach Ol. Succini riechendes Oel.

Cholesterin $= (C^{52}H^{43}O,HO) + 2HO$. (Berthelot).

Entdeckt 1775 von Conradi; Berthelot erkannte die Alkoholnatur desselben. Findet sich in Gallensteinen, auch aufgelöst in der Galle, in den meisten normalen und in vielen pathologischen Flüssigkeiten des menschlichen Körpers; im Gehirn, im Eigelb des Hühnereis und in den frischen Karpfeneiern; auch im Pflanzenreich aufgefunden, so in den Erbsen, im Olivenöl etc. Zu seiner Abscheidung aus Cholesteringallensteinen werden diese zerrieben, mit kochendem Wasser von löslichen Gallenstoffen befreit, wieder getrocknet und mit Alkohol gekocht. Aus der heissfiltrirten Lösung krystallisirt bei'm Erkalten das Cholesterin und ist durch Umkrystallisiren aus Alkohol zu reinigen.

Eigenschaften. Das Cholesterin krystallisirt in Formen des 2- und 1 gliedrigen Systems, gewöhnlich in perlmutterglänzenden, weissen Blättchen. Fühlt sich fettig an, ist ohne Geruch und Geschmack, völlig neutral und leicht zu pulvern. Unlöslich in Wasser, löslich in 9 Theilen siedenden Weingeist von 0,84, in 5,5 Theilen siedenden Weingeist von 0,816 specifischem Gewicht, in 22 Theilen kalten und 12 Theilen siedenden Aether. Löslich in Eisessig (Beneke). Unlöslich in Alkalien. Schmilzt bei 137° C. (Limpricht), bei 145° C. (Strecker), bei 170° C. (Hein). Langsam bis auf 360° C. erhitzt, destillirt es unverändert über; rasch erhitzt, zerlegt es sich unter Bildung von Aethylengas C^4H^4, Sumpfgas C^2H^4, einem Kohlenwasserstoff $C^{2n}H^{2n}$ von 140° C. Siedepunkt, einem anderen Kohlenwasserstoff, flüchtig bei 240 C. und einem dritten Kohlenwasserstoff, reicher an C und noch weniger flüchtig als der vorige. Mit Säurehydraten in Glasröhren eingeschlossen und auf 200° C. erhitzt, vereinigt sich das Cholesterin unter HO-verlust damit zu Verbindungen, die krystallisirbar sind, schmelzbar, löslich in Aether, unlöslich in Wasser, beinahe unlöslich in kaltem Alkohol und in ihren Eigenschaften zwischen Wachsarten und Harzen die Mitte halten (Berthelot).

Salzsaures Cholesterin ist harzartig.

Buttersaures Cholesterin $= C^{52}H^{43}O,C^8H^7O^3$, ist eine geruchlose, weisse Masse, bei gelinder Wärme zäh und terpenthinartig.

Stearinsaures Cholesterin $= C^{52}H^{43}O,C^{36}H^{35}O^3$ bildet weisse, glänzende Nadeln, die bei 65° C. schmelzen.

Benzoësaures Cholesterin $= C^{52}H^{43}O,C^{14}H^5O^3$ krystallisirt in weissen, rectangulären Tafeln, die bei 125° bis 130° C. schmelzen.

Mit Salpetersäure behandelt, liefert das Cholesterin Essigsäure und Cholesterinsäure (die auch durch NO^5 aus Cholalsäure und Hyocholalsäure gebildet wird).

Cholesterinsäure $= 2HO,C^{16}H^8O^8$ ist amorph, leichtlöslich in Wasser und Weingeist, von bitterem und saueren Geschmack; bei'm Erhitzen wird sie zersetzt. Ihr Silbersalz $= 2AgO,C^{16}H^8O^8$ ist krystallisirbar. (Sie ist der Camphresinsäure $C^{20}H^{14}O^{14}$, der Leucinsäure $C^{12}H^{12}O^6$ und der Milchsäure $C^6H^6O^6$ ähnlich).

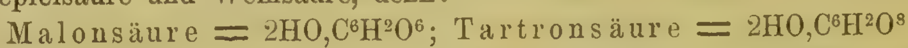
Sechste Gruppe.

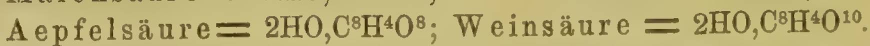
Frucht- und Zuckersäuren.

In den sauersüssen Säften der Früchte, namentlich in denen der Weintrauben, Citronen, Aepfel und Vogelbeeren finden sich neben Zucker krystallisirbare Pflanzensäuren, die an Acidität den stärkeren Mineralsäuren und der Oxalsäure wenig nachstehen; es sind die von Scheele (zwischen 1769 und 1785) entdeckten, nicht flüchtigen Fruchtsäuren: Weinsäure (1769), Citronensäure (1784) und Aepfelsäure (1785). Ihnen reihen sich an die weniger verbreiteten, aber in nächster genetischer Beziehung zu denselben stehenden Säuren: die Traubensäure (gefunden 1822 von Kestner, aber für Oxalsäure gehalten, von John für eigenthümlich erklärt, von Berzelius 1830 genauer untersucht), welche Pasteur 1848 in gemeine Weinsäure (Rechtsweinsäure) und in Antiweinsäure (Linksweinsäure) spaltete; ferner die Aconitsäure (1820 von Peschier entdeckt), deren Erzeugung aus Citronensäure Baup, Crasso und Dahlström beobachteten und die Fumarsäure (1833 von Winkler entdeckt).

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf den Rohrzucker hatte Scheele seine Zuckersäure (die heutige Oxalsäure) und seine künstliche Aepfelsäure (die von Hess als eigenthümlich erkannte Zuckersäure der heutigen Chemiker) und durch Oxydation des Milchzuckers mittelst Salpetersäure seine Milchzuckersäure (die jetzige Schleimsäure, da sie auch aus Gummi erzeugbar ist) erhalten. Liebig verknüpfte durch seine 1859 veröffentlichte Entdeckung, dass bei Behandlung des Milchzuckers mit Salpetersäure neben Schleimsäure auch Oxalsäure und Weinsäure entstehen, die Gruppe der Zuckersäuren mit derjenigen der natürlichen Fruchtsäuren.

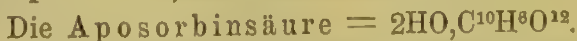
Heintz führte später auch die Schleimsänre und Zuckersäure durch Oxydation in Weinsäure über. H. Carlet beobachtete bei der Behandlung der Schleimsäure, des Mannits und Dulcits mit NO^5 die Bildung von Traubensäure. H. Hornemann erhielt bei'm Kochen des Rechtstraubenzuckers mit NO^5 reine Rechtsweinsäure, des Linksfruchtzuckers aber reine Traubensäure; aus Rohrzucker und Zuckersäure, aus Milchzucker und Gummi hingegen ein Gemisch von Rechtsweinsäure und Traubensäure und aus Schleimsäure vorzugsweise Traubensäure. Dessaignes entdeckte unter den Oxydationsproducten des Sorbins durch NO^5 neben Traubensäure und Rechtsweinsäure zwei neue Zuckersäuren: die Mesoweinsäure und die Aposorbinsäure; durch Oxydation der Aepfelsäure mit Chromsäure erzeugte er die Malonsäure und aus der Nitroweinsäure die Tartronsäure. Die beiden letzteren stehen in einer analogen Formelbeziehung zu einander, wie Aepfelsäure und Weinsäure, denn:


Malonsäure $= 2HO,C^6H^2O^6$; Tartronsäure $= 2HO,C^6H^2O^8$


Aepfelsäure $= 2HO,C^8H^4O^8$; Weinsäure $= 2HO,C^8H^4O^{10}$.

Die Traubensäure ist isomer der Weinsäure, enthält aber Krystallwasser, welches der Weinsäure fehlt; die Traubensäurekrystalle $= 2HO, C^8H^4O^{10} + 2HO$.

Die Mesoweinsäure hat dieselbe Formel und ist nach Pasteur identisch mit inactiver Weinsäure (die sich nicht in Rechts- und Linksweinsäure spalten läst).


Die Aposorbinsäure $= 2HO,C^{10}H^6O^{12}$.


Die Citronensäure $= 3HO,C^{12}H^5O^{11} + 2HO$.


Zuckersäure und Schleimsäure $= 2HO,C^{12}H^8O^{14}$.

Eine von Maxwell Simpson 1863 aus Tricyanallyl $C^6H^5(C^2N)^3$ durch Kochen mit Kalilauge erzeugte, krystallisirbare Säure ist $3HO,C^{12}H^5O^9$.
$C^6H^5(C^2N)^3 + 3(KO,HO) + 6HO = 3H^3N + 3KO,C^{12}H^5O^9$.

Hiernach wäre diese Säure $= 3HO,C^6H^5(C^2O^2,O)^3$.

Die Annahme von Kohlenoxyd neben Kohlenwasserstoff in den Frucht- und Zuckersäuren wird auch gerechtfertigt durch die Leichtigkeit, mit welcher diese Säuren bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure Kohlenoxydgas entwickeln.

Kekulé bildete 1861 aus Bernsteinsäure ($C^8H^6O^8$) Mono- und Dibrombernsteinsäure ($C^8H^5BrO^8$ und $C^8H^4Br^2O^8$) und aus diesen durch Kochen ihrer Silberoxydsalze mit Wasser inactive Aepfelsäure, inactive Traubensäure und inactive Weinsäure. Deshalb kann diese Aepfelsäure als $C^8H^5(HO^2)O^8$ und diese Weinsäure als $C^8H^4(HO^2)^2O^8$ betrachtet werden. Da nun die Bernsteinsäure von Maxwell Simpson aus Dicyanäthylen $C^4H^4(C^2N)^2$ durch Kochen mit KO,HO erzeugt wurde, also $= 2HO,C^4H^4(C^2O^2,O)^2$ angesehen werden kann, so folgt daraus für Aepfelsäure die Formel $2HO,C^4H^3(HO^2),(C^2O^2,O)^2$ und für die Weinsäure $2HO,C^4H^2(HO^2)^2,(C^2O^2,O)^2$.

Hieraus erklärt sich dann ungezwungen die Leichtigkeit, mit welcher diese Säuren bei ihren Zersetzungen Oxalsäure, Essigsäure, Kohlenoxyd. Kohlensäure und Kohle (Schwärzung bei'm Erhitzen) geben, so wie die Bildung von Brenzsäuren und Kohlensäure bei der trocknen Destillation. Hierbei liefert Aepfelsäure im Destillate die Maleïnsäure (Brenzäpfelsäure) 2HO, $C^8H^2O^6 = 2HO,C^4H^2(C^2O^2,O)^2$; Weinsäure und Traubensäure geben als Producte: die Brenztraubensäure $= HO,C^6H^3O^5$ und Brenzweinsäure $= 2HO,C^{10}H^6O^6$. Nämlich Weinsäure $= 2HO,C^8H^4O^{10} = 2HO + C^2O^4 + C^6H^4O^6$ und 2 Aequivalente Brenztraubensäure $= 2C^6H^4O^6 = C^2O^4 + C^{10}H^8O^8$ (1 Aequivalent zweibasischer Brenzweinsäure). Oder 3 Aequivalente Weinsäure geben $C^{10}H^8O^8 + C^6H^4O^6 + 4C^2O^4 + 6HO$, d. h. alles HO^2 derselben wird zersetzt und tritt als HO aus, während sein Sauerstoff zur Bildung der C^2O^4 aus C^2O^3 und zur Erzeugung der Brenzsäuren beiträgt. Die Brenzsäuren der Citronensäure (und Aconitsäure), nämlich Citraconsäure, Itaconsäure und Mesaconsäure besitzen alle drei die empirische Formel $2HO,C^{10}H^4O^6$ und entstehen aus jenen durch Abtrennung von Wasser und Kohlensäure. Citronensäure $(= 3HO,C^{12}H^5O^{11}) - 2HO =$ Aconitsäure $= 3HO,C^{12}H^3O^9 = C^2O^4 + 2HO,C^{10}H^4O^6$ (Citraconsäure etc.) Durch nascirenden Wasserstoff ist von M. Simpson 1861 die Citraconsäure sammt ihren Isomeren in Brenzweinsäure übergeführt worden ($C^{10}H^6O^8 + H^2 = C^{10}H^8O^8$) und von Debus die Brenztraubensäure in Milchsäure ($C^6H^4O^6 + H^2 = C^6H^6O^6$), die ihrerseits durch Gährung aus den verschiedensten Süssstoffen erzeugt wird.

Weinsäure, Traubensäure, Aepfelsäure, Fumarsäure, Schleimsäure und Zuckersäure sind zweibasische, Citronensäure und Aconitsäure sind dreibasische Säuren; die Süssstoffe, aus denen sie sich bilden können, sind sämmtlich mehrsäurig.

Die Säuren dieser Gruppe sind theils activ gegen polarisirtes Licht, theils inactiv. So ist die gemeine Weinsäure rechtsdrehend, die Antiweinsäure linksdrehend, die Traubensäure ist inactiv durch Compensation und die künstlich dargestellte Weinsäure und Aepfelsäure sind inactiv von Natur.

Weinsäure oder Weinsteinsäure.

Acidum tartaricum. Acide tartrique. Tartaric acid.

Syn.: Rechtsweinsäure. Wesentliches Weinsteinsalz. Sal essentiale Tartari.

Formel $= C^8H^6O^{12} = 2HO,C^8H^4O^{10} = 2HO,C^4H^2(HO^2)^2,(C^2O^2)^2O^2$. Aequivalent $= 150$.

Geschichtliches. Diese Säure wurde 1769 von Scheele aus dem Weinstein abgeschieden, einem uralten Arzneimittel, dessen pharmaceutischer Name Tartarus schon im 11. Jahrhundert bei Hortulanus vorkommt, aber erst im 16. Jahrhundert durch Paracelsus gebräuchlicher wurde. In den Bemerkungen zur Materia medica des Dioscorides sagt I. Cornarius (1557): est et fecis vini species, quae in fundo vasorum magnorum vinariorum indurata est et Tartarus officinis appellatur. Nostri Weinstein, id est lapidem vini vocant. Den Brechweinstein bereitete zuerst Adrian von Mynsicht 1631, den Tartarus chalybeatus Angelo Sala (Tartarologia 1647); Nicolas Lemery (1645—1715) kannte sowohl den Tartarus solubilis ammoniacalis, als auch den Tartarus tartarisatus; den Tartarus natronatus entdeckte um 1672 Pierre Seignette, Apotheker zu Rochelle († 1719), doch erst Boulduc 1731 und A. I. Geoffroy veröffentlichten die Bereitungsmethode und die Bestandtheile des Seignettesalzes; den Boraxweinstein bereitete zuerst Lefèbre (1728), und den Borsäureweinstein Lassone 1754.

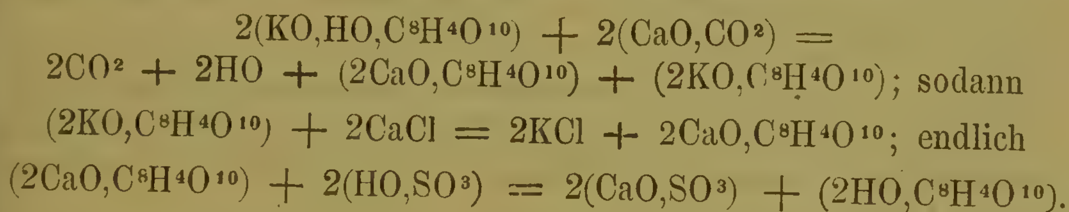
Vorkommen der Weinsäure. Theils frei, theils an Basen (namentlich an KO und CaO) gebunden, nach Berthelot auch mit Zucker gepaart, in den süssauren Früchten, begleitet von Aepfelsäure, Citronensäure, Traubensäure, Oxalsäure, Gerbsäuren, Pectinstoffen und Fruchtzucker. Weinsäure ist sicher nachgewiesen: in den Weinblättern, Weintrauben und im Wein, aus welchem sich nach und nach roher Weinstein absetzt, ein Gemenge aus saurem weinsauren Kali, neutralem weinsauren Kalk und Farbstoff; in dem Tamarindenmus, der Ananas, den Gurken, den Maulbeeren, dem Sauerampfer, der Meerzwiebel, den Queckenwurzeln, den Kartoffeln, Erdäpfeln (Helianthus tuberosus), den Wurzeln von Taraxacum officinale, Nymphaea alba, Rheum rhaponticum, Rubia tinctorum, im schwarzen Pfeffer, in den Blättern von Agave mexicana, im Kraut von Chelidonium majus, in den Kamillenblüthen, in Quassiaholz und Rinde, in Lycopodium complanatum, Lichen islandicus u. a.

Bildung. Bei Einwirkung von NO^5 auf Milchzucker entsteht neben Schleimsäure und Oxalsäure auch Weinsäure, ebenso aus Gummi arabicum, nur weniger (Liebig). Diese Weinsäure ist rechtsdrehend, wie die aus Weinstein (Bohn). Zuckersäure und Schleimsäure geben mit NO^5 behandelt ebenfalls Weinsäure (Heintz).

Abscheidung aus Weinstein. Das Pulver des gereinigten Weinsteins wird mit siedendem Wasser übergossen und mit feingepulvertem kohlensauren Baryt gesättigt. Es entsteht unlöslicher weinsaurer Baryt und gelöst bleibendes neutrales

weinsaures Kali. Durch Chlorbaryumlösung fällt man daraus weinsauren Baryt, während KCl gelöst bleibt. Dieser wird mit dem vorher erhaltenen gemischt (beide gut ausgewaschen) und mit einer genau ausreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Das Filtrat gibt bis auf den letzten Tropfen krystallisirte Weinsäure und der gefällte BaO,SO^3 kann als Farbmaterial (Blanc fixe) verwerthet werden. Die Waschwässer dienen zur Verdünnung der SO^3 bei Zersetzung neuer Portionen von weinsaurem Baryt (Fr. Kuhlmann).

Gewöhnlich benutzt man kohlensauren Kalk (gemahlene Kreide) oder Kalkhydrat zum Sättigen des Weinsteins und Chlorcalcium zur Zersetzung des neutralen weinsauren Kalks. Auf 14 Theile Weinstein 4 Theile kohlensauren Kalk oder 2 Theile CaO,HO und zur Zersetzung des sämmtlichen weinsauren Kalks 8 Theile concentrirte Schwefelsäure mit der nöthigen Menge Wasser verdünnt (auf 16 Theile trockenen weinsauren Kalk 6 Theile HO,SO^3 und 80 Theile Wasser). Bei Concentration der vom Gyps abgepressten Weinsäurelösung scheidet sich noch etwas Gyps aus, den man entfernt; aus der zur Syrupsdicke eingedunsteten Lösung krystallisirt bei'm Stehen in gelinder Wärme die Weinsäure.



$$2(KO,HO,C^8H^4O^{10}) + 2(CaO,CO^2) =$$
$$2CO^2 + 2HO + (2CaO,C^8H^4O^{10}) + (2KO,C^8H^4O^{10}); \text{ sodann}$$
$$(2KO,C^8H^4O^{10}) + 2CaCl = 2KCl + 2CaO,C^8H^4O^{10}; \text{ endlich}$$
$$(2CaO,C^8H^4O^{10}) + 2(HO,SO^3) = 2(CaO,SO^3) + (2HO,C^8H^4O^{10}).$$

Eigenschaften der Weinsäure. Grosse, wasserhelle, monoklinische Säulen mit hemiëdrischen Flächen, frei von Krystallwasser, von 1,74 spec. Gew. Unveränderlich an der Luft (weder verwitternd noch zerfliesslich). Von stark, aber angenehm saurem Geschmack, ohne Geruch. Leuchtet bei'm Zerstossen wie Zucker. Pyroelectrisch.

Löst sich in $^7/_{13}$ kalten, in noch weniger kochenden Wasser; die concentrirte Lösung hat Syrupsdicke (L. Gmelins Handbuch). Löslich etwa in $1^1/_2$ Theile kalten und in $^1/_2$ Theil siedenden Wasser (Handwörterbuch der Chemie).

Löslich in Weingeist, unlöslich in Aether. 100 Theile 80procentiger Weingeist lösen bei 15° C. 49 Theile Weinsäure (Schiff). Bei'm Lösen in absolutem Alkohol bildet sich leicht Weinsäureäther. Rechtsdrehend; $[\alpha]r = +9^0,6$ bei 21° C., bei höherer Temperatur

vermindert sich das Drehungsvermögen und auch die Gegenwart von Borsäure wirkt darauf verändernd ein.

Die Weinsäure schmilzt bei 135° C. (Schiff); bei 170° bis 180° C. geschmolzen, erleidet sich schon eine Veränderung, indem sie sich ohne Wasserverlust in die von Braconnot entdeckte, später von Erdmann, Laurent und Gerhardt untersuchte Metaweinsäure = $C^8H^6O^{12}$ umwandelt. (Diese ist glasig, gummiartig, zerfliesslich, ihre Salze sind anders gestaltet, als die weinsauren und in Wasser leichter löslich, als diese. Bei'm Aufbewahren in wässriger Lösung wird sie wieder zu gewöhnlicher Weinsäure.)

Bei längerem und stärkeren Erhitzen geht die Weinsäure (und auch die Metaweinsäure) in die von Frémy entdeckte Tartralsäure über. (Diese heisst auch Tartrilsäure, Isoweinsäure, acide isotartrique, hat nach Gerhardt und Laurent die Formel $C^8H^6O^{12}$, ist aber einbasisch, mithin = $HO,C^8H^5O^{11}$, amorph, zerfliesslich und durch Aufbewahren in wässriger Lösung wieder in Weinsäure zurückführbar.)

Noch weiter erhitzt, wird diese Säure in Frémy's Tartrelsäure umgewandelt, wobei 2 Aequivalente HO ausgeschieden werden. (Die Tartrelsäure = $C^8H^4O^{10}$ = $HO,C^8H^3O^9$ heisst auch lösliche wasserfreie Weinsäure, lösliches Weinsäureanhydrid, acide isotartridique, Isotartridsäure, schmeckt stark sauer, ist gewöhnlich schwach gefärbt und zerfliesst an der Luft.)

Endlich bildet sich bei raschem Erhitzen der gepulverten Weinsäure das Weinsäureanhydrid $C^8H^4O^{10}$ (die wasserfreie Weinsäure, eine gelblichweisse, pulverisirbare Masse von sehr schwach saurem Geschmack, anfangs unlöslich in kaltem Wasser, aber nach mehrstündiger Berührung damit sich darin lösend, wobei sie nacheinander in Tartrelsäure, in Tartralsäure und in gemeine Weinsäure zurückgeht.)

Nach H. Schiff liegt zwischen dem Weinsäureanhydrid und der Metaweinsäure die Bildung der Diweinsäure, einer zerfliesslichen, gummiartigen Säure von der Formel $2HO,(C^8H^4O^{10}),C^8H^4O^{10}$.

Die concentrirte wässrige Lösung der Weinsäure gibt, mit zur Neutralisation ungenügenden Mengen von Kalilauge oder

Ammoniak versetzt, weisse, körnig krystallinische Niederschläge von saurem weinsauren Kali (Weinstein) oder saurem weinsauren Ammoniak und mit überschüssigem Kalkwasser weisse Flocken von neutralem weinsauren Kalk, löslich in Salmiak und auch löslich in überschüssiger Weinsäure.

Der weinsaure Kalk = $2CaO,C^8H^4O^{10} + 8HO$ ist krystallisirbar, löslich in 200 Theilen kalten und 600 Theilen siedenden Wasser.

Der metaweinsaure Kalk = $2CaO,C^8H^4O^{10} + 8HO$ ist leichter in Wasser löslich, als der weinsaure Kalk; (wird wässrige Metaweinsäure mit H^3N übersättigt und mit CaCl gefällt, so löst sich der Niederschlag in hinreichend Wasser; bei'm Stehen krystallisirt aber dann weinsaurer Kalk. Erdmann).

Tartralsaurer (isoweinsaurer) Kalk = $CaO,C^8H^5O^{11}$ ist frisch gefällt ölig, erhärtet dann amorph und löst sich leicht in Wasser.

Tartrelsaurer Kalk = $CaO,C^8H^3O^9$ ist unlöslich in Wasser, syrupartig.

Eine wässrige Lösung des Weinsäurehydrids wird durch CaCl nicht gefällt; auf Zusatz von Alkohol entsteht aber hierdurch ein Niederschlag.

Diweinsaurer Kalk = $2CaO,(C^8H^4O^{10}),C^8H^4O^{10}$ löst sich im Wasser.

Bei der trockenen Destillation liefert die Weinsäure HO,CO^2, Ameisensäure, Aldehyd, Essigsäure, Brenztraubensäure ($C^6H^4O^6$), Brenzweinsäure ($C^{10}H^8O^8$), Brenzöl, Furfurol, C^2H^4, C^4H^4 und Kohle. Mit Bimsteinpulver gemengt erhitzt, gibt sie mehr Brenzsäuren und weniger Brenzöl.

Concentrirte Schwefelsäure verwandelt die Weinsäure bei'm Erwärmen zuerst in Tartral- und Tartrelsäure und später zersetzt sie diese unter Entwickelung von C^2O^2, C^2O^4 und SO^2.

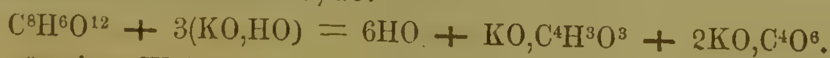
Mit oxydirenden Mitteln erwärmt, liefert die Weinsäurelösung Ameisensäure und Kohlensäure, so namentlich bei Behandlung mit KO,Mn^2O^7, mit CrO^3 oder MnO^2 und HO,SO^3 oder mit PbO^2; nach Werther auch bei'm Kochen mit Eisenoxydhydrat (wie neuerdings Arthur Busse und H. Ludwig ebenfalls beobachteten); das Fe^2O^3 wird dabei theilweise zu Eisenoxydul reducirt, welches mit Weinsäure verbunden bleibt.

Eine stark alkalische Lösung des Cu^2O^2 in weinsaurem Alkali wird bei'm Kochen nicht reducirt; allein bei'm Aufbewahren erlangt sie die Fähigkeit Cu^2O^2 zu Cu^2O zu reduciren; Einfluss des Lichts, Erwärmung, Verdünnung und schwach alkalische Beschaffenheit begünstigen diese Umwandlung.

Weinsäure, mit Silberlösung gekocht, reducirt Silber; mit Silberoxyd und Kalilauge erhitzt, liefert sie Oxalsäure und CO^2.

Weinsaures Kali fällt aus HgCl-lösung Hg^2Cl, aus $AuCl^3$-lösung Au und aus $PtCl^2$ Platinschwarz.

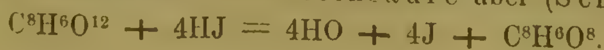
Salpetersäure oxydirt die Weinsäure zu Essigsäure und Oxalsäure. Dasselbe thut schmelzendes KO,HO.



$$C^8H^6O^{12} + 3(KO,HO) = 6HO + KO,C^4H^3O^3 + 2KO,C^4O^6.$$

In wässriger Weinsäure entsteht durch Schimmeln Essigsäure. Tagelang mit starker Salzsäure gekocht, liefert die Weinsäure gegen 3 Proc. Traubensäure (Dessaignes).

Mit HJ und wenig Wasser im zugeschmolzenen Glasrohre auf 120° C erhitzt, geht die Weinsäure in Bernsteinsäure über (Schmitt).



$$C^8H^6O^{12} + 4HJ = 4HO + 4J + C^8H^6O^8.$$

Dieselbe Säure bildet sich neben Aepfelsäure, wenn die Weinsäure mit 1 Aeq. P, 2 Aeq. J und etwas Wasser mehre Tage lang bei 100° C. im Verschlossenen erhitzt wird (Dessaignes).

Mit Chlorphosphor erwärmt, liefert die Weinsäure ölartiges Chlormaleylchlorür C^8HClO^4,Cl^2 nach der Gleichung:



$$C^8H^6O^{12} + 4PCl^5 = 5HCl + 4(PO^2Cl^3) + (C^8HClO^4,Cl^2).$$

Mit Wasser gibt dasselbe Salzsäure und Chlormaleinsäure $= 2HO,C^8HClO^6$, die durch Natrium zu Bernsteinsäure reducirt wird (Duppa und Perkin).

Brom, auf weinsaures Alkali wirkend, erzeugt nur saures weinsaures Alkali und Bromalkalimetall. (Da Brom Citronensäure in alkalischer Lösung in CO^2 und ein öliges Gemenge von Bromoform und Bromoxaform $C^6HBr^5O^4$ verwandelt, so lässt sich hierdurch ein Gehalt an Citronensäure in der Weinsäure nachweisen. Cahours.)

Feingepulverte Weinsäure löst sich rasch in 4½ Theilen HO,NO^5 und auf Zusatz von HO,SO^3 scheidet sich Dinitroweinsäure $= 2HO,C^8H^2(NO^4)^2O^{10}$ als klebrige, weisse Masse ab, die aus Alkohol in Prismen krystallisirt und an feuchter Luft rasch in Salpetersäure und Weinsäurehydrat zerfällt. Ihre wässrige Lösung entwickelt schon bei etwas über 0° C. NO^2 und CO^2; sie braust bei'm Erwärmen auf 40°—50° C. stark auf und hinterlässt bei'm Abdampfen Oxalsäure. Erhitzt man nur auf 30° C., so erhält man als Hauptzersetzungsprodukt Tartronsäure $C^6H^4O^{10} = 2HO,C^6H^2O^8$ nach der Gleichung:



$$C^8H^6O^{12} + 4O = 2HO + C^2O^4 + C^6H^4O^{10}.$$

Die Tartronsäure erscheint in Prismen, die bei 175° C. schmelzen, dabei HO und CO^2 entwickeln und Glykolid $C^4H^2O^4$ zurücklassen, das mit Wasser gekocht zu Glykolsäure $C^4H^4O^6$ wird.

Die Tartronsäure fällt die PbO-, AgO-, Hg^2O-salze, das HgCl, die essigsauren Salze des BaO, CaO und CuO; nicht BaCl, CaCl, Fe^2Cl^3, Eisenvitriol und Bittersalz. Ihr Silbersalz $= 2AgO,C^6H^2O^8$ (Dessaignes).

Prüfung der Weinsäure.

Die Krystalle derselben müssen farblos, unverwittert und trocken erscheinen; das Pulver muss weiss sein, auf Platinblech erhitzt, völlig verbrennen (Alkalien bleiben zurück und bräunen Curcumapapier) und sich klar und farblos in Wasser lösen. Diese Lösung darf durch Weingeist nicht getrübt werden. (Trübung zeigt Gyps und andere Salze an.) HS allein, oder HS,H^3N und dann HCl bis zur schwach sauren Reaction, dürfen die Lösung nicht färben und auch nicht trüben (Bräunung bis Schwärzung deuten auf Blei- und Kupfergehalt). BaCl—AgO,NO^5 und $2KO,C^4O^6$ dürfen sie nicht trüben (Trübung deutet auf SO^3, HCl, CaO). Eisengehalt ergibt sich aus der Schwärzung durch H^4NS, Salpetersäuregehalt aus dem Bleichen der Indiglösung oder aus der Färbung des FeO,SO^3, nach Zusatz von Schwefelsäure.

Anwendung. Als Bestandtheil der Brausepulver und zu ähnlichen Mischungen.

Pulvis aërophorus Pharm. boruss. ed. VII. besteht aus 5 Theilen Natr. bicarbonic., 4 Theilen Acid. Tartar. und 9 Theilen Sacchar. albissim. Getrennt gepulvert und gut getrocknet, dann gemischt und im wohlverschlossenen Gefässe aufbewahrt. Besser zu jedesmaligem Gebrauch frisch gemischt.

Weinsaure Salze. Die Weinsäure bildet mit Basen neutrale und saure Salze.

In den neutralen Salzen finden sich 2 Aeq. MO, in den sauren Salzen 1 Aeq. MO + 1 Aeq. HO mit $C^8H^4O^{10}$ verbunden.

Bei'm Erhitzen zerlegen sich die weinsauren Salze unter Entwickelung eines eigenthümlichen Geruchs, der dem des röstenden Zuckers ähnlich ist. Mit Glycerin, Dulcit, Erythrit, Pinit, Quercit, Sorbin, Glykose, Rohrzucker, Milchzucker und Salicin liefert die Weinsäure verschiedene gepaarte Säuren (Berthelot).

Gemeiner Weinstein. Tartarus, Tartre.

Der **rohe Weinstein**, Tartarus crudus, findet sich krustenförmig in den Weinfässern abgelagert und wird namentlich in Frankreich, Deutschland, Italien und Ungarn gewonnen. Neben saurem weinsauren Kali enthält er sehr wechselnde Mengen (einige wenige bis 46 Proc.) neutralen weinsauren Kalk, etwas Farbstoff, Hefentheile, Holzstückchen, Sand etc. Man unterscheidet weissen und rothen Weinstein, je nach den Weinen, aus denen er stammt.

Der **gereinigte Weinstein des Handels**, Tartarus depuratus, Tartre purifée, Weinsteinkrystalle, Crystalli Tartari, Weinsteinrahm, Cremor Tartari, Crême de Tartre, Cream of Tartar, wird in Fabriken aus rohem Weinstein dargestellt, indem man diesen in kochendem Wasser auflöst, die Lösung mit kalkhaltigem Thon, Eiweiss, Kohle etc. behandelt, filtrirt und krystallisiren lässt. Bei langsamem Erkalten scheidet sich der Weinstein in grösseren Krystallen aus. Der an der Oberfläche mehr pulvrig sich abscheidende ist der Weinsteinrahm, Cremor tartari. Dieses Präparat ist noch nicht völlig reines saures weinsaures Kali, sondern enthält immer noch mehre Procent (6 bis 16 Proc.) neutralen weinsauren Kalk, etwas Eisensalz, zuweilen Blei- und Kupferoxydsalz, welches letztere ihm grünliche Farbe ertheilt.

Reiner Weinstein. Saures weinsaures Kali.

Kali bitartaricum. Bitartrate de Potasse. Supertartrate of Potasse.

Syn.: Bitartras kalicus cum Aqua. Hydro-Kali tartaricum.

Formel = $KO,HO,C^8H^4O^{10}$. Aequivalent = 188,1.

Geschichtliches. Siehe S. 516.

Darstellung aus dem gereinigten Weinstein des Handels. Man gibt die Weinsteinkrystalle in einen Durchschlag von Steinzeug, den man in ein anderes Gefäss derselben Masse setzt, übergiesst sie mit einem Gemische aus 12 Theilen heissen Wasser und 1 Theil roher Salzsäure so, dass sie damit ganz bedeckt sind, lässt 1 Tag lang bei gelinder Wärme stehen, hebt den Durchschlag mit den Krystallen heraus, lässt abtropfen, spült sie mit kaltem Wasser ab und trocknet sie auf Fliesspapier.

Pharm. bor. ed. VI. schreibt auf 10 Theilen Tartar. dep. pulverat. 10 Theile Wasser und 1 Theil roher Salzsäure von 1,18 vor. Mohr empfiehlt, das Auswaschen auf einem lose mit Baumwolle verstopften Trichter vorzunehmen, die ebene Oberfläche des Weinsteinpulvers mit einer Scheibe dichten, schlecht filtrirenden Papiers mit aufrechtstehenden Rändern zu bedecken und darauf das Waschwasser zu giessen, welches nun langsam und gleichmässig durchsickert.

1 Unze Salzsäure von 1,115 spec. Gew. löst nach Mohr bei mittler Temperatur 55 Gran, bei Siedehitze aber 1 Unze 1 Drachme 21 Gran reinen Weinstein. Concentrirte, rohe, rauchende Salzsäure löst ihr 1½faches Gewicht Weinstein bei'm Sieden. Alle diese Lösungen halten freie Weinsäure und KCl gelöst, sowie allen vorhanden gewesenen weinsauren Kalk und etwaiges Kupfer- und Eisensalz.

Aus den salzsauren Auszügen und Waschflüssigkeiten lässt sich durch Sättigung mit einem alkalischen Nebenprodukt des Laboratoriums der gelöste weinsaure Kalk abscheiden und zur Weinsäuregewinnung benutzen.

Eigenschaften. Das saure weinsaure Kali krystallisirt in luftbeständigen, farblosen Rhombenoctaëdern, die zu Krusten vereinigt sind. Sie sind hart, knirschen zwischen den Zähnen und schmecken

schwach sauer. Als Pulver völlig weiss, löslich in 240 Theilen Wasser von 10° C. und in 15 Theilen siedenden Wasser. Unlöslich in Weingeist. Leicht löslich in ätzenden Alkalien, daraus durch Salzsäure fällbar; der Niederschlag löst sich dann wieder in einem Ueberschuss der Salzsäure. Bei'm Erhitzen verkohlt er unter charakteristischem Geruch und gibt 36,4 Procent kohlensaures Kali, welches durch Wasser der kohligen Masse entzogen wird.

Prüfung. Der reine Weinstein muss blendend weiss sein und als Pulver sich leicht und völlig in Aetzammoniakflüssigkeit lösen. Die Lösung muss farblos sein (bei CuO-gehalt erscheint sie bläulich) und darf durch HS sich nicht schwärzen. Wird der Weinstein mit der gleichen Menge Salpeter verpufft und die Masse mit Wasser behandelt, so bleibt CaO,CO^2 ungelöst, wenn der Weinstein weinsauren Kalk enthielt.

Die salzsaure Lösung des Weinsteins darf weder durch HS, noch durch oxalsaures Kali nebst überschüssigem essigsauren Kali getrübt werden.

Anwendung. Als Pulver innerlich, namentlich der metallfreie Tartarus depuratus; zur Darstellung der Weinsäure und der übrigen officinellen weinsauren Salze; zur Bereitung des kohlensauren Kalis.

Erkennung des Weinsteins. Durch Erhitzung auf Platinblech (Verkohlung, Brenzweinsäuregeruch, alkalischer Rückstand), Schwerlöslichkeit in Wasser, Löslichkeit in Ammoniakflüssigkeit. CaCl fällt diese Lösung, Gypswasser nicht.

Neutrales weinsaures Kali.

Kali tartaricum. Tartrate de Potasse. Tartrate of Potass.

Syn.: Tartarisirter Weinstein. Tartarus tartarisatus. Auflöslicher Weinstein. Tartarus solubilis. Tartre soluble. Soluble Tartar. Tartras kalicus. Sal vegetabile. Samech Paracelsi.

Formel = $2KO,C^8H^4O^{10} + HO$. Aequivalent = 235,1.

Geschichtliches. Siehe S. 516.

Darstellung. Eine beliebige Menge gereinigten kohlensauren Kalis, oder der Flüssigkeit, die man durch Uebergiessen guter Pottasche mit 1—2 Theilen Wasser, Stehenlassen während einiger Tage,

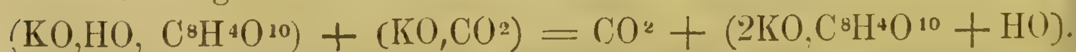
Coliren und Absetzenlassen erhält, wird mit noch 4—5 Theilen Wasser verdünnt, in einem zinnernen oder verzinnten kupfernen Kessel zum Sieden gebracht und so lange mit gepulvertem, vorher durch HCl von weinsaurem CaO befreiten Weinstein versetzt, als noch ein bemerkliches Aufbrausen entsteht, oder bis die Auflösung neutral reagirt. Die Flüssigkeit lässt man in einem steinzeugenen Gefässe einige Tage zum Absetzen stehen, filtrirt sie durch weisses Filtrirpapier und dampft sie in einer Porzellanschale zum Krystallisationspunkt ab. Die bei'm Stehen an einem kühlen Orte gebildeten Krystalle spült man mit destillirtem Wasser ab und trocknet sie bei gelinder Wärme. Die mit Wasser verdünnte Mutterlauge behandelt man mit HS (zur Entfernung von etwaigen Metallspuren) lässt sie sich klären und verdampft sie abermals zum Krystallisiren. Das weinsaure Kali der letzten Mutterlaugen zerlegt man durch HCl und benutzt den regenerirten Weinstein bei neuen Arbeiten.

Die Pharmac. d. K. Hannover (1861) schreibt auf 1 Theil Kali carbonic. depurat., gelöst in 6 Theilen destillirten Wasser, 2½ Theile Tartar. depur. pulv. vor; nach der Neutralisation ist mit 8 Theilen destillirten Wasser zu verdünnen, 8 Tage lang ruhig hinzustellen und die geklärte Lösung in Krystalle zu bringen.

Pharmac. bor. ed. VII. lässt auf 9 Theile Kali bitartaric. purum 6 Theile Kali bicarbonic. pur. und 12 Theile destillirtes Wasser anwenden, die Sättigung in der Wärme in einer Porzellanschale vornehmen und zuletzt einen kleinen Ueberschuss von kohlensaurem Kali zusetzen.

Wegen des Aufbrausens ist die Sättigung behutsam vorzunehmen, um Ueberschäumen zu vermeiden. Mohr empfiehlt deshalb, in das siedende Wasser abwechselnd kleinere Mengen kohlensauren Kalis und Weinsteinpulvers einzutragen, bis die vorhandenen Mengen beider Salze aufgebraucht sind. Die kleinen Mengen noch vorhandenen Kalks scheiden sich aus einer schwach alkalischen und verdünnten Lauge besser ab, als aus einer neutralen und concentrirteren.

Erklärung. Die Bildung des Kali tartaricum erhellt aus der Gleichung:



$$(KO,HO, C^8H^4O^{10}) + (KO,CO^2) = CO^2 + (2KO,C^8H^4O^{10} + HO).$$

Eigenschaften. Das neutrale weinsaure Kali krystallisirt nach Marignac in Formen des 2- und 1gliedrigen Systems. Die

Krystalle sind farblos und wasserklar, das Pulver ist reinweiss. Schmeckt salzig-bitterlich, reagirt neutral und wird an der Luft feucht. Löst sich bei 14° C. in 0,7 Theilen Wasser, aber erst in 240 Theilen siedenden Weisgeist.

Prüfung. Das Salz muss blendend weiss sein, sich vollständig in gleichen Theilen Wasser zu klarer, farbloser Flüssigkeit lösen, welche weder sauer noch alkalisch reagiren, noch durch HS, H^4NS^2 und oxalsaures Kali verändert werden darf. Die durch BaCl und durch AgO,NO^5 erzeugten Niederschläge müssen sich in NO^5 wieder auflösen. Wenn gewöhnliche Pottasche zur Darstellung benutzt wurde, so enthält das Salz gewöhnlich Spuren von KO, SO^3 und kleine Mengen von KCl, die auch aus dem mit HCl gereinigten Weinstein stammen können.

Anwendung. Innerlich in Pulverform und in Auflösungen. Hierbei müssen alle verdünnten Säuren, sauren Säfte, Oxymel, Tamarinden-Abkochung, sowie Erd- und Metallsalze vermieden werden.

Man erkennt das Salz an dem Niederschlage von Weinstein, den alle Säuren in der nicht zu verdünnten Lösung desselben bewirken; ein Ueberschuss von HCl löst den weissen kryst. Niederschlag wieder auf. Auf Platinblech erhitzt, verkohlt es unter Brenzweinsäuregeruch und lässt alkalischen Rückstand.

Weinsaures Kali-Ammoniak oder Ammoniakweinstein.

Tartarus ammoniatus. Tartre soluble ammoniacal. Soluble tartar.

Syn.: Auflöslicher ammoniakhaltiger Weinstein. Tartarus solubilis ammoniacalis. Tartras ammoniaco-kalicus.

Formel = $KO,H^4NO,C^8H^4O^{10} + HO$. Aequivalent = 214.

Geschichtliches. Siehe S. 516. Bucholz erhielt ihn 1805 zuerst in Krystallen.

Darstellung. Vollkommen gereinigter, aufs feinste gepulverter Weinstein wird in concentrirter Aetzammoniakflüssigkeit bei gelinder Wärme, unter tüchtigem Schütteln, in verstopfter Kochflasche gelöst, die noch warme Lösung rasch filtrirt, bei gelinder Wärme etwas concentrirt und durch langsames Erkaltenlassen zum Krystallisiren gebracht. Die Mutterlauge wird concentrirt, mit etwas Aetzammoniak versetzt, um etwas ausgeschiedenen Weinstein zu lösen und

abermals krystallisiren gelassen. Die erhaltenen Krystalle werden bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fliesspapier getrocknet.

Die hannövr. Pharm. (1861) lässt Tartar. depur. pulv. in einer Porzellanschale mit der 3—4fachen Menge siedenden, destillirten Wasser übergiessen, allmälig mit Ammonium carbonic. pur. sättigen, etwas Ammonium sulfuratum zusetzen (um etwaige Spuren von Cu, Pb oder Fe zu fällen), 24 Stunden bei Seite stellen, filtriren und im Wasserbade bis zur Bildung eines Salzhäutchens abdampfen, wobei durch Zusatz von ein wenig Liq. Ammon. caust. die Abscheidung von Weinstein verhindert wird.

Erklärung. Das basische Wasser des Weinsteins $KO,HO,C^8H^4O^{10}$ wird durch H^4NO ersetzt, welches grosse Neigung hat, bei'm Abdampfen der Lösung zu entweichen, daher gelinde Wärme bei'm Concentriren derselben nöthig ist. Je niedriger die Temperatur, desto grösser und fester werden die Krystalle. Nach Gempt erhält man bei Uebergiessen der Lauge mit Weingeist und ruhigem Hinstellen in bedeckten Gefässe schöne Krystalle. Je concentrirter der Salmiakgeist, um so weniger braucht man abzudampfen, um Krystalle zu erhalten.

Eigenschaften. Der Ammoniakweinstein bildet farblos durchsichtige Säulen, isomorph mit Kali tartaricum, schmeckt stechend und kühlend salzig und verwittert an der Luft durch Verlust von H^3N und HO. Löst sich in 2 Theilen kalten Wasser, nicht in Alkohol. Freie Säuren fällen daraus Weinstein, freie Alkalien entwickeln daraus Ammoniak.

Prüfung, Anwendung und Erkennung: wie bei Kali tartaricum, mit dem Unterschiede, dass dieses schon in gleichen Theilen, der Ammoniakweinstein erst in 2 Theilen Wasser löslich ist und auf Kalizusatz Ammoniak entwickelt.

Weinsaures Kali-Natron oder Natronweinstein.

Natro-Kali tartaricum. Tartarus natronatus. Tartrate de Soude et de Potasse.

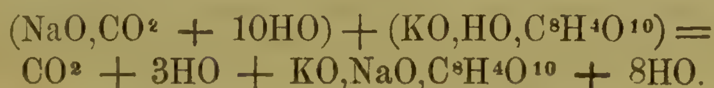
Syn.: Seignettsalz. Rochelle-Salz. Sal polychreste de Seignette. Sal polychrestum Seignetti. Tartras kalico-natricus cum Aqua.

Formel = $KO,NaO,C^8H^4O^{10} + 8HO$. (Fresenius; Graf Schaffgotsch).

Geschichtliches. Siehe S. 516.

Darstellung. Pharm. bor. ed. VII. lässt 5 Theile Kali bitartar. purum, 4 Theile Natr. carbon. purum und 24 Theile Wasser, die hannövr. Pharm. (1861) 24 Unzen Tartar. depur. pulv., 18 Unzen Natr. carb. dep. (also im Verhältniss von 4 : 3) und 72 Unzen Wasser auf einander einwirken. Beide verlangen, dass nach der Sättigung die Lösung etwas alkalisch reagiren soll (die hannövr. Pharm. lässt deshalb noch ½ Unze kohlensaures NaO zufügen).

Mohrs Verfahren des fractionirten Eintragens von Weinsteinpulver und Soda in das siedende Wasser ist hier ebenfalls zu empfehlen; auch das Verdünnen mit Wasser zur besseren Abscheidung des vorhandenen weinsauren Kalks und die Behandlung der Mutterlaugen mit etwas H^4NS^2 zur Entfernung der Metallspuren des käuflichen Tartarus depuratus. Die Bildung des Seignettsalzes erhellt aus der Gleichung:



$$(NaO,CO^2 + 10HO) + (KO,HO,C^8H^4O^{10}) = CO^2 + 3HO + KO,NaO,C^8H^4O^{10} + 8HO.$$

Eigenschaften. Das Seignettesalz krystallisirt in ansehnlichen, farblosen, wasserhellen Säulen des 2- und 2gliedrigen Systems. Sie erscheinen 4seitig oder durch Abstumpfung der Seitenkanten 6-, 8—16seitig. Es schmeckt milde salzig, verwittert an der Luft nur wenig, schmilzt bei 70° bis 80° C. in seinem Krystallwasser und verliert, bis auf 215° C. erhitzt, 25,09 Proc. Wasser=8HO. Auf dem Wasserbade getrocknet, verlieren sie nur 6HO. Das Salz löst sich bei 6° C. in 2,62 Theile Wasser (Fresenius); bei 26° C. in 1,5 Theile Wasser (Osann).

Prüfung, Anwendung und Erkennung: wie bei Kali tartaricum. Geglüht lässt es ein Gemisch aus gleichen Aeq. KO,CO^2 und NaO,CO^2, gemengt mit Kohle.

Boraxweinstein.

Tartarus boraxatus. Kali tartaricum boraxatum.

Syn.: Cremor Tartari solubilis. Tartre soluble au Borax. Auflöslicher Weinsteinrahm. Weinsaures Natron-Kali mit weinsaurem Borsäure-Kali. Tartras Potassae boraxatus.

Formel $= 5(KO,C^9H^2O^8) + 2(NaO,2BO^3)$.

Geschichtliches. Siehe S. 516.

Bildung. 2 Aequivalente Borax $= 2(NaO,2BO^3 + 10HO)$ = 382 Theile Borax, machen 5 Aequivalente Weinstein $= 5(KO,HO,C^8H^4O^{10})$ = 910,5 Theile Weinstein im Wasser leicht auflöslich. 382 : 910,5 = 2 : 4,77 oder abgerundet 2 Gewichtstheile Borax 5 Gewichtstheile Weinstein (H. Wackenroder, Arch. Pharm. 2 R. 58 Bd. S. 9).

Darstellung. Nach Pharm. bor. ed. VII. soll 1 Theil Borax auf 2 Theile Weinstein und 10 Theile destillirten Wassers und nach der hannövr. Pharm. (1861) sollen 5 Theile Borax auf 11 Theile Weinstein und 60 Theile Wasser genommen werden. Es wird in einer Porzellanschale bis zur Auflösung der Salze erhitzt, die wieder erkaltete Lösung (nach der hannövr. Pharm.) mit HS gesättigt, 24 Stunden stehen gelassen, dann decantirt, filtrirt, eingedampft (zuletzt im Wasserbade) und die zähe, bei'm Erkalten zerbrechlich werdende Masse noch warm in dünne Täfelchen ausgearbeitet, die man auf Schreibpapier, auf einer Hürde ausgebreitet, in mässiger Wärme trocknet und dann rasch im Porzellanmörser zu Pulver zerreibt, das man sogleich in ein gut zu verschliessendes Glas bringt.

Eigenschaften. Der Boraxweinstein stellt eine glasige, amorphe, durchscheinende, gummiähnliche Masse dar, die als solche aufbewahrt, sehr bald zähe wird und an den Wänden des Glasgefässes so fest anbackt, dass sie nur mit Gefahr, das Glas zu zerbrechen, aus demselben herausgebracht werden kann. Ist die Masse aber frischbereitet gepulvert und wie angegeben, gehörig ausgetrocknet worden, so bleibt sie auch bei nur einigermassen sorgfältiger Aufbewahrung pulvrig. Schmeckt säuerlich, nicht unangenehm. Gibt mit gleichen Theilen Wasser eine klare Lösung, welche Lacmus röthet und aufbewahrt leicht schimmelt. Mineralsäuren fällen daraus keinen Weinstein.

Prüfung. Die wässrige Lösung darf durch HCl, HS, H^4NS und oxalsaures Kali nicht verändert werden.

Anwendung. In Auflösung innerlich. Nicht in Pulverform, da es zu leicht Feuchtigkeit anzieht.

Man erkennt den Boraxweinstein durch Glühen auf Platinblech, wobei er den Brenzweinsäuregeruch gibt und einen kohligen Rückstand lässt, der mit etwas SO^3 und Weingeist übergossen, die Flamme des letzteren grün färbt. Ein Theil der kohligen Masse, mit Salzsäure ausgezogen, gibt BO^3, KO und Natron an dieselbe ab; das Kali ist durch $PtCl^2$, das Natron an der Gelbfärbung der der Flamme zu erkennen.

Borsäureweinstein.

Tartre boraté.

Wird bereitet durch Auflösung von 4 Theilen kalkfreien Weinstein, vermittelst 1 Theil kryst. Borsäure in 24 Theilen Wasser und Abdampfen der

filtrirten Lösung zur Trockne. Das Präparat ist ein amorphes, weisses Pulver, von rein saurem Geschmack, löslich in 2 Theilen kalten Wasser, an der Luft nicht zerfliesslich, daher als Pulver zu dispensiren.

Sowohl im Borsäureweinstein als im Boraxweinstein ist die Weinsäure theilweise innig mit Borsäure verbunden anzunehmen und als anomale Weinsäure darin vorhanden.

Nach Wittstein verwandelt 1 Aequivalent Borsäure nicht mehr als 1 Aequivalent Weinstein in leicht losliches Doppelsalz. Er empfiehlt deshalb 1 Theil Borsäure ($BO^3 + 3HO$), 3 Theile Weinstein und 18 Theile Wasser zur Bereitung anzuwenden.

Eisenweinstein.

Weinsaures Eisenoxydoxydul-Kali.

Tartarus ferruginosus. Tartre ferrugineux. Tartarized Iron.

Syn.: Tartarus ferratus, martiatus, chalybeatus. Stahlweinstein. Tartras kalico-ferricus. Tartarus ferratus solubilis.

Eine Formel für den Eisenweinstein aufzustellen, ist noch nicht an der Zeit. Als Bestandtheile sind KO, Fe^2O^3, FeO und Weinsäure anzusehen. Der Kaligehalt beträgt nach Marsson (Arch. Pharm. Febr. 1848) 11 bis 16 Procent, der Eisengehalt als Fe^2O^3 ausgedrückt 41,6—59,2 Procent.

Geschichtliches. Siehe S. 516.

Darstellung nach der hannövr. Pharm. (1861):

1 Unze Tartar. depur. pulv. wird mit 8 Unzen Wasser gelinde erwärmt und hierzu frisch gefälltes Ferrum oxydat. hydrat. pur. gefügt, welches aus 12 Drachmen Ferrum sulf. pur. bereitet worden ist. Die klare Lösung wird bei gelindem Feuer unter Umrühren zur Syrupconsistenz eingedampft, wieder in 3 Unzen Wasser gelöst, filtrirt, das Filtrat zur Extractconsistenz verdampft, die warme, kaum fliessende Masse auf Porzellanteller in dünner Schicht ausgezogen und bei sehr mässiger Wärme ausgetrocknet.

Erklärung. Der Gehalt des Präparats an FeO rührt von der reducirenden Einwirkung der Weinsäure auf das Fe^2O^3 her, wobei jene theilweise in Ameisensäure und CO^2 zersetzt wird. Siehe oben bei Weinsäure.

Eigenschaften. Durchscheinende braune Stückchen von süsslich zusammenziehendem Geschmack, löslich in 4 Theilen Wasser.

Durch Auflösen und Abdampfen scheidet das Präparat immer auf's Neue braunrothe Flocken aus (Marsson).

Prüfung. Aus der mit HCl angesäuerten Lösung darf HS keine fremden Metalle fällen und ein blanker Eisenstab kein Kupfer.

Anwendung. Innerlich in Auflösung, wobei freie Säuren sowie gerbstoffhaltige Mittel vermieden werden müssen.

Eine Auflösung des Eisenweinsteins in wässrigem Weingeist ist die Tinctura Martis tartarisata. Ursprünglich wurde Tinctura Martis aperitiva Ludovici durch Kochen von reinem Eisenvitriol mit Cremor tartari und Wasser, Abdampfen bis fast zur Trockne, Aussetzen an die feuchte Luft und Extrahiren mit Zimmtwasser und Weingeist bereitet. (Siehe Geiger-Mohr. Pharm. universalis pars II. pag. 832.)

Erkennung. Blei'm Glühen auf Platinblech gibt das Präparat den Geruch nach verbrennender Weinsäure und lässt einen kohligen Rückstand, aus welchem Wasser alkalisch reagirendes kohlensaures Kali und Salzsäure Eisenoxydul auszieht, durch Bläuung mit gelbem Blutlaugensalz erkennbar.

Stahlkugeln.

Globuli Tartari ferruginosi seu martiati. Boules de Mars.

Syn.: Eisenkugeln. Globuli martiales solubiles.

Geschichtliches. Siehe S. 516.

Darstellung. 4 Theile gepulverter roher Weinstein und 1 Theil feine Eisenfeile werden gemischt, in einem irdenen Gefässe mit so viel Wasser befeuchtet, dass eine breiförmige Masse entsteht, die man unter öfterem Umrühren und Ersetzen des verdunsteten Wassers, bei mässiger Wärme so lange digerirt, bis sie gleichförmig geworden, eine schwarze Farbe und zähe Consistenz angenommen hat und eine Probe, mit heissem Wasser behandelt, darin sich zum grössten Theile (mit Hinterlassung leichter organischer Flocken) zu dunkelgrüner Flüssigkeit löst. Dann wird die Masse in mässiger Wärme eingetrocknet, der zähe Teig auf Hürden ausgebreitet, bei gelinder Wärme ausgetrocknet und gepulvert. Um Kugeln von bestimmtem Gewicht daraus zu formen, rührt man das gewogene Pulver mit einer gewogenen Menge Wasser zu steifen Teig an,

und vertheilt diesem mit der Wage in die gewünschten Stückchen, die man in Kugeln mit glatter Oberfläche formt und trocknet.

Erklärung. Nach Marsson (a. a. O.) lösen unter den angegebenen Verhältnissen 2 Aequivalente Weinstein höchstens 3 Aequivalente Eisen; er fand höchstens 21,11 Theile Eisen, gelöst durch 100 Theile Weinstein. Es sollte deshalb nur 1 Theil Eisen auf 5 Th. Weinstein in Arbeit genommen werden. Anfangs bildet sich weinsaures Eisenoxydul-Kali (grauweiss, schwer löslich) unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Dann wird unter Sauerstoffaufnahme aus der Luft weinsaures Eisenoxyd-Kali erzeugt, welches gemengt mit dem Reste des weinsauren Eisenoxydul-Kalis das Präparat darstellt. Das überschüssige Eisen geht in Eisenoxydoxydulhydrat über. Etwas gerbsaures Eisenoxyd aus den rothen Farbstoffen des rohen Weinsteins trägt ebenfalls zur Dunkelfärbung der Globuli martiales bei.

Eigenschaften und Prüfung. Gute Stahlkugeln müssen glänzend schwarz, von bestimmtem Gewicht, ohne Risse und im Wasser grösstentheils löslich sein. Ihr Pulver ist grüngrau bis schwarzbraun.

Für die Zusammensetzung der Stahlkugeln ist noch viel weniger eine bestimmte Formel zu geben, als für den Eisenweinstein. Auch sie geben bei wiederholtem Auflösen und Abdampfen immer auf's Neue unlösliche Ausscheidungen. Marsson fand in dem löslichen Theile 29 bis 30,4 Procent KO und 23 bis 26 Procent Eisenoxyd; in dem unlöslichen Theilen 17,26 bis 21,6 Procent KO und 34,4 bis 37 Procent Eisenoxyd.

Anwendung. Aeusserlich zu Bädern.

Brechweinstein.

Tartarus emeticus. Tartre émetique. Tartarized Antimony.

Syn.: Spiesglanzweinstein. Tartarus stibiatus. Tartre stibié. Tartras kalico-stibicus. Weinsaures Antimonoxyd-Kali. Stibio-Kali tartaricum.

Formeln = $KO,SbO^3,C^8H^4O^{10} + HO$ (frische, glashelle Krystalle); $KO,SbO^3,C^8H^4O^{10}$ (porzellanartige, verwitterte Krystalle); $KO,SbO^3,C^8H^2O^8$ (bei 200° C. getrocknet); die Säure $C^8H^2O^8$ heisst anomale Weinsäure.

Darstellung nach Pharm. bor. ed. VII.

4 Theile Antimonoxyd, 5 Theile reiner Weinstein (gepulverter) und 48 Theile destillirtes Wasser werden in einer Porzellanschale 1 Stunde lang zusammen gekocht, unter Ersetzung des verdampften Wassers, dann auf etwa 36 Theile eingedampft. Die Lösung wird noch heiss filtrirt und zur Krystallisation hingestellt. Aus der Mutterlauge werden durch Abdampfen und Hinstellen auf's Neue Krystalle gewonnen. Diese wäscht man, trocknet sie und bringt sie in ein freies Pulver.

Erklärung. Die verschiedenen Pharmacopöen weichen sehr in den Vorschriften zur Brechweinsteinbereitung von einander ab. Die Abweichungen betreffen zuerst die Darstellung des Antimonoxyds (siehe bei diesem im II. Bande); bald ist es aus Algarottpulver zu bereiten, bald soll es Vitrum Antimonii sein, bald Crocus Metallorum; oder es wird Schwefelantimon mit NO^5 oder mit SO^3, oder mit beiden Säuren zusammen behandelt, oder Antimon wird mit NO^5 oxydirt etc.

Zweitens betreffen sie das Verhältniss zwischen SbO^3 und Weinstein, welches wie 1 : 1 oder 9 : 10 oder 5 : 6 oder 4 : 5 oder 3 : 4 bis 2 : 3 gefordert wird. Endlich die Menge des Wassers, die Art der Digestion und der Krystallisation. Gewöhnlich sollen sämmtliche Krystalle gepulvert, mit 15 Theilen kalten Wasser einige Tage unter öfterem Schütteln macerirt, die Lösung filtrirt und zur Krystallisation gebracht werden. Letzteres hat den Zweck, beigemengten Weinstein möglichst zu entfernen.

Auf 1 Aequivalent SbO^3 = 146 Gewichtstheilen ist 1 Aequivalent $KO,HO,C^8H^4O^{10}$ = 188,1 Weinstein nöthig; also auf 1 Gew. Th. Antimonoxyd 1,3 Gew. Th. Weinstein; mithin das Verhältniss von 3 : 3,9 oder 4 : 5,2.

Der Brechweinstein ist der Theorie nach ein basisches Salz, weil neutrales weinsaures Antimonoxyd-Kali die Formel $KO,SbO^3 + 2C^8H^4O^{10}$ haben müsste.

Eigenschaften. Der Brechweinstein krystallisirt in wasserhellen, rhombischen Octaëdern und durch Hemiedrie gebildeten Tetraëdern, die an der Luft rasch verwittern und porzellanartig undurchsichtig, weiss und mürbe werden. Er schmeckt süsslich, hintennach ekelhaft metallisch und wirkt schon in kleinen Gaben brechenerregend.

Löslich in 14,5 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur, aber schon in 2 Theilen siedenden Wasser. Unlöslich in Alkohol.

Die wässrige Lösung reagirt sauer und zersetzt sich bald bei'm Aufbewahren. Sie wird zersetzt durch Mineral- und Pflanzensäuren, Adstringentia, reine und kohlensaure Alkalien, Erd- und Metallsalze, ja schon durch Brunnenwasser. Weinsäure fällt daraus Weinstein; SO^3, HCl, NO^5 fällen keinen Weinstein, sondern basische Salze des Antimonoxyds mit SO^3, HCl und NO^5, löslich in HCl oder Weinsäure. Essigsäure fällt nicht, Alkalien und kohlensaure Alkalien fällen Antimonoxyd. HS fällt aus der mit HCl versetzten Lösung orangefarbenes SbS^3; H^4NS^2 desgleichen, löslich im Uebermaas des Reagenzes.

Prüfung. Der Brechweinstein muss weiss, nicht gelblich gefärbt sein und sich in 15 Theilen kalten Wasser völlig lösen. Im Eisenlöffelchen oder auf Kohle vor dem Löthrohr anfänglich mässig erhitzt, bis empyreumatische Dämpfe nicht mehr entweichen, dann zum Glühen gebracht, darf sein Rückstand keine knoblauchartig riechende Arsendämpfe geben. Blutlaugensalz darf die mit HCl angesäuerte Lösung nicht bläuen, Chlorbaryum sie nicht trüben. Die mit Essigsäure angesäuerte Lösung darf durch oxalsaures Kali und durch wenig AgO,NO^5 nicht getrübt werden.

Die wässrige Lösung des reinen Brechweinsteins wird durch HS nur braungelb gefärbt; ist Weinstein zugegen, so entsteht Fällung von orangefarbenem SbS^3.

Anwendung. Innerlich, in Pulverform und in Lösungen, wobei alle oben genannten zersetzenden Stoffe zu vermeiden sind. Aeusserlich auf's Feinste gepulvert und mit Fett gemengt zu Salben.

Man erkennt den Brechweinstein auf der Kohle vor dem Löthrohr; er gibt geglüht Brenzweinsäuregeruch, metallisches Antimon, weissen SbO^3-beschlag und alkalische Kohle.

Liquor pyrotartaricus oder **Spiritus Tartari.**

Roher Weinstein wird in eiserner oder irdener Retorte, die nur bis zur Hälfte gefüllt ist über anfangs sehr schwachem, nach und nach bis zum Glühen verstärkten Feuer der trockenen Destillation unterworfen. Die übergehenden Produkte werden in einer nicht luftdicht angelegten, aber sehr gut gekühlten Vorlage aufgefangen und die erhaltene Flüssigkeit wird durch ein schwach angenässtes Filter vom brenzlichen Oele getrennt. Dieselbe ist klar braunroth, von eigenthümlichem, brenzlich öligen, sauren Geruch und ähnlichem Geschmacke (Hannövr. Pharmac. 1861). Bestandtheile des Liq. pyrotartar. sind Wasser, Essigsäure, Brenztraubensäure, Brenzweinsäure, Brenzöl etc.

Anwendung. Zur Bereitung der Mixtura pyrotartarica (Mixtura simplex) und Mixt. pyro-tart. camphorata (Mixt. simpl. camph.).

Mixtura simplex ist ein Mixtum aus Liquor pyro-tartaricus (8 Th.), concentrirter HO,SO^3 (1 Th.) und Spiritus Angelicae compositus (12 Th.) und letzterer (loco Spiritus theriacalis) wird aus Rad. Angelicae, Valerianae, Herb. Scordii, Baccae Juniperi, Wasser und Weingeist bereitet (Hannövr. Pharmac. 1861).

Brenztraubensäure oder Pyrotraubensäure $= HO,C^6H^3O^5$. Zu ihrer Isolirung rectificirt man nach Völkel die flüssigen sauren Destillationsprodukte der Weinsäure, fängt das bei 140° bis 180° C Uebergehende gesondert auf, rectificirt abermals und sondert das bei 165° bis 170° C. Uebergehende. Einen Rest von Feuchtigkeit entfernt man durch Hinstellen des Destillats in's Vacuum, neben festes KO,HO und concentrirter HO,SO^3, bis etwa $^1/_4$ desselben und mit diesem die Feuchtigkeit verdunstet ist; die rückständigen $^3/_4$ sind reine Säure.

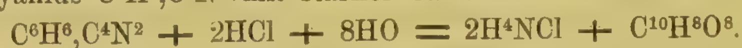
Eigenschaften. Die Brenztraubensäure ist eine schwach gelbliche Flüssigkeit von 1,288 spec. Gew. bei 18° C., vollkommen flüchtig, von nicht sehr starkem, der Essigsäure ähnlichen Geruch und brennendem Geschmack. Siedet bei 165° C. Verdunstet im Vacuum bei geringer Erwärmung vollständig. Mit Wasser verdünnt, verändert sie sich so, dass bei'm Verdunsten ein saurer Syrup bleibt, der bei'm Erhitzen sich zersetzt. Kalt bereitet, sind ihre Salze krystallisirbar, warm bereitet, amorph. Der Geschmack der syrupartigen veränderten Säure ist scharf sauer, hintennach bitterlich.

Mit Essigsäure verdünnt, dann mit Zn in Berührung gebracht, geht die Brenztraubensäure $C^6H^4O^6$ unter Aufnahme von H^2 in Milchsäure $C^6H^6O^6$ über. Wird in eine wässrige Lösung eines brenztraubensauren Salzes etwas Eisenvitriol gebracht, so färbt sie sich roth; etwas Kupfervitriol bewirkt nach einigen Stunden einen fast weissen Niederschlag.

Brenzweinsäure, Acide pyrotartrique $= 2HO,C^{10}H^6O^6$.

Isomer der Lipinsäure. Entdeckt von Guyton-Morveau.

M. Simpson stellte sie 1861 künstlich dar, durch Einwirkung von 2KCy auf Propylenbromid $C^6H^6Br^2$ und mehrstündiges Erhitzen des so gebildeten Propylendicyanids C^6H^6,C^4N^2 mit starker Salzsäure.



$$C^6H^6,C^4N^2 + 2HCl + 8HO = 2H^4NCl + C^{10}H^8O^8.$$

Nach Arppe unterwirft man gepulverte Weinsäure mit gleichviel Bimstein gemengt, der trockenen Destillation und erhält aus dem vom Brenzöl getrennten sauren Destillate durch Verdunsten Krystalle der Brenzweinsäure, die man auf Fliesspapier liegend unter einer Glocke dem Alkoholdunste aussetzt, um sie vom Brenzöl zu befreien. 100 Theile Weinsäure liefern 7—8 Procent Brenzweinsäure. Ohne Bimstein destillirt, liefert sie nur 1 Procent; ebenso gering ist die Ausbeute aus Weinstein.

Aus Citronensäure, Itaconsäure und Mesaconsäure $= C^{10}H^6O^8$ entsteht Brenzweinsäure bei Einwirkung von Natriumamalgam.

Eigenschaften. Sternförmig gruppirte, farblose, rhombische Säulen, völlig geruchlos, von sehr saurem Geschmack, unzersetzt flüchtig; ihr Dampf reitzt zum Husten. Schmilzt bei 100° C. (Arppe, Gruner, Pelouze), bei 107°—110° C. (Wenuselos). Siedet zwischen 190° und 220° C. und sublimirt in Nadeln. Löslich in 4 Theilen Wasser von 12°,5 C., leicht in Alkohol und Aether. Durch anhaltendes Kochen in der Retorte geht sie in Brenzweinsäureanhydrid $= C^{10}H^6O^6$ über, ein farbloses Oel, bei'm Erwärmen nach Essig-

säure riechend, süsslich, scharf und sauer schmeckend, völlig neutral, noch bei — 10° C. flüssig, unzersetzt bei 230° C. siedend, unlöslich in Wasser.

Brenzweinsaures Kali = $KO,HO,C^{10}H^6O^6$ ist dem Weinstein ähnlich.

Brenzweinsaures Silberoxyd = $2AgO,C^{10}H^6O^6$ gibt erhitzt Dämpfe von Buttersäuregeruch.

Traubensäure.

Acidum uvicum. Acide racemique. Racemic acid.

Syn.: Metamorphische Weinsäure. Voghesische Säure. Acidum paratartaricum. Paraweinsäure. Acide paratartrique inactif par compensation.

Formel der lufttrockenen krystall. Säure = $C^8H^6O^{12} + 2HO$.

Formel der bei 100° bis 150° C. getrockneten Säure = $C^8H^6O^{12}$ = $2HO,C^8H^4O^{10}$ (d. i. isomer mit der Weinsäure, die schon bei gewöhnlicher Temperatur = $2HO,C^8H^4O^{10}$ ist).

Geschichtliches. Siehe S. 514. Berzelius erkannte ihre Isomerie mit der Weinsäure; Pasteur zerlegte sie 1848 in Weinsäure und Antiweinsäure.

Vorkommen. In ganz geringer Menge im rohen Weinstein; z. B. im italienischen (von Neapel, Sicilien), im Weinstein von Oporto, in solchem von Oesterreich, Ungarn und von anderwärts.

Bildung.

1) Bei längerem Kochen von Weinsäure mit Salzsäure entstehen gegen 3 Procent Traubensäure (Dessaignes).

2) Bei'm Erhitzen von weinsaurem Chinin und Cinchonin auf 170° C. (Pasteur).

3) Bei Behandlung von Oxalsäureäther mit Natriumamalgam entsteht Desoxalsäureäther = $3C^4H^5O,C^{10}H^3O^{13}$ (Desoxalsäure = $3HO,C^{10}H^3O^{13}$, krystallisirbar), welcher mit verdünnter HO,SO^3 gekocht, in C^2O^4 und Traubensäure zerfällt. $C^{10}H^6O^{16} = C^2O^4 + C^8H^6O^{12}$ (Löwig, 1861).

4) Bei'm Kochen von Gummi, Milchzucker, Linksfruchtzucker, Rohrzucker, Mannit, Dulcit, Schleimsäure und Zuckersäure entsteht Traubensäure. (Siehe Seite 514.)

Gewinnung. Man sättigt rohen Weinstein mit kohlensaurem Natron, lässt das weinsaure Natron-Kali krystallisiren, entfärbt die Mutterlauge mit Thierkohle und fällt sie mit einem Kalk- oder Bleisalze. Den Niederschlag zerlegt man durch SO^3 oder (den PbO-niederschlag) durch HS und verdunstet die Lösung zur Krystallisation. Zuerst krystallisirt Traubensäure und erst wenn die Mutterlauge Syrupconsistenz erlangt hat, Weinsäure (Berzelius).

Eigenschaften. Die Krystalle der Traubensäure sind geschobene Prismen mit rhombischer Basis, dem triklinoëdrischen Systeme angehörig (während die Weinsäure geschobene Prismen mit rectangulärer Basis zeigt, die dem monoklinoëdrischen Systeme angehören). Während ein Krystall von Weinsäure bei'm Erhitzen electrisch polarisch wird, findet solches bei der Traubensäure nicht statt. Bei'm Trocknen bei 100° C. verliert die krystallisirte

Traubensäure 10,708 Procent Wasser = 2HO (während krystallisirte Weinsäure bei 100° C. kein Wasser verliert). Traubensäure schmeckt stärker sauer als Weinsäure.

Krystallisirte Traubensäure löst sich in 5¾ Theilen Wasser von 15° C. und in viel weniger siedendem Wasser. Sie löst sich in 48 Theilen Weingeist von 0,809 spec. Gew.

Traubensaure Salze sind den weinsauren sehr ähnlich. Um beide zu unterscheiden, wendet man den Umstand an, dass traubensaurer Kalk ($= 2CaO,C^8H^4O^{10} + 8HO$) schwerer löslich ist als schwefelsaurer Kalk, während der weinsaure Kalk ($2CaO,C^8H^4O^{10} + 8HO$) fast ebenso löslich ist als Gyps. Man bereitet sich daher eine gesättigte wässrige Gypslösung; diese wird durch eine Lösung der Weinsäure oder eines weinsauren Salzes nicht gefällt. Aber die Lösung von Traubensäure oder von einem Salze derselben bewirkt darin nach einigen Augenblicken einen Niederschlag.

Man kann die Säure auch aus einem ihrer Salze mit CaCl fällen, den Niederschlag dann in verdünnter HCl lösen und die Lösung mit ein wenig Aetzammoniakflüssigkeit versetzen; nach einigen Augenblicken scheidet sich traubensaurer Kalk in Gestalt eines schwierig niedersinkenden weissen Pulvers ab. Weinsäure gibt dabei keinen Niederschlag; erst nach einigen Stunden bekleidet sich die Innenwand des Glases mit feinen Krystallen von weinsaurem Kalk (Berzelius).

Die Traubensäure und ihre Salze sind optisch inactiv. Die traubensauren Salze gleichen den entsprechenden weinsauren Salzen, besitzen aber keine hemiëdrischen Flächen.

Neutrales traubensaures Kali = $2KO,C^8H^4O^{10} + 4HO$ bildet leicht lösliche, luftbeständige Krystalle.

Saures traubensaures Kali = $KO,HO,C^8H^4O^{10}$ löst sich in 180 Th. Wasser von 19° C. und in 14,3 Theilen siedendem Wasser.

Die Traubensäure verliert bei'm Erhitzen ihr Krystallwasser, schmilzt in stärkerer Hitze und geht in Paratartralsäure, Paratartrelsäure und in Traubensäureanhydrid $C^8H^4O^{10}$ über (Frémy); zuvor hat sie sich ohne Wasserverlust in Metatraubensäure verwandelt (Gerhardt und Laurent). Bei der trockenen Destillation liefert sie dieselben Produkte wie die Weinsäure, nämlich Essigsäure, Brenztraubensäure, Brenzweinsäure, Brenzöl etc. (Berzelius).

Die optisch unwirksame Traubensäure ist nach Pasteur eine Verbinbindung von zwei optisch verschiedenen und entgegengesetzten Säuren, nämlich von rechtsdrehender gewöhnlicher Weinsäure und linksdrehender Antiweinsäure. Lässt man traubensaures Natron-Ammoniumoxyd oder traubensaures Natron-Kali krystallisiren, so haben alle Krystalle gleiche Zusammensetzung, aber die eine Hälfte zeigt eine andere Krystallform, als die andere und zwar zeigt sich hier eine nicht congruente Hemiëdrie, so dass die beiden Krystallformen sich wie Bild und Spiegelbild verhalten. Sammelt man die gleichartigen Krystalle für sich und scheidet daraus wie sonst die Säure, so bekommt man aus jeder der beiden Krystallformen eine besondere Säure; nämlich eine rechtsdrehende Säure (acide dextroracemique), welche in allen Stücken einerlei mit Weinsäure ist und eine linksdrehende Säure (acide lévoracémique), die sogenannte Antiweinsäure. Diese besitzt dieselbe Zusammensetzung ($= 2HO, C^8H^4O^{10}$) wie die Weinsäure, dasselbe specifische Gewicht (= 1,75) und die gleiche Löslichkeit. Auch Krystallform und Spaltbarkeit beider Säuren ist dieselbe, mit dem Unterschiede, dass an den schiefen rhombischen Prismen der Rechtsweinsäure hemiëdrische Flächen an der einen Seite auftreten, welche an

der Linksweinsäure an der anderen Seite sich zeigen. Beide Säuren zeigen Pyroelectricität und zwar tritt bei'm Erkalten die positive Electricität immer an der Seite des Krystalls auf, an welcher die hemiëdrischen Flächen vorhanden sind. Beide Säuren drehen die Polarisationsebene um gleich viel, nur in entgegengesetzter Richtung.

Mischt man concentrirte Lösungen von Weinsäure und Antiweinsäure, so tritt sogleich merkliche Wärmeentwickelung ein und es erfolgt eine reichliche Ausscheidung von wiederhergestellter Traubensäure. Diese sollte mithin die Formel ($2HO,C^8H^4O^{10}$ + $2HO,C^8H^4O^{10}$) + $4HO$ erhalten.

Lässt man die wässrige Lösung des weinsauren Ammoniaks mit einer eiweisshaltigen Flüssigkeit bei 30° C. gähren, so entwickeln sich Hefenbläschen und Kohlensäure; die Lösung wird optisch unwirksam. Lässt man aber traubensaures Ammoniak in gleicher Weise gähren, so wird die Flüssigkeit, die anfangs optisch unwirksam war, zuletzt linksdrehend, da alle rechtsdrehende Weinsäure durch Gährung zerstört worden ist; Weingeist fällt aus der Flüssigkeit krystall. linksweinsaures (antiweinsaures) Ammoniak (Pasteur, 1858).

Die antiweinsauren Salze kommen mit den weinsauren Salzen in specifischem Gew., Zusammensetzung, Löslichkeit u. s. w. völlig überein, zeigen aber bei übrigens gleicher Krystallform eine entgegengesetzte Hemiëdrie, Thermoelestricität und Rotation; gleiche Theile weinsaurer und antiweinsaurer Salze derselben Basis, in Wasser gelöst, vereinigen sich sogleich zu traubensauren Salzen.

Optisch inactive Weinsäure. Acide tartrique inactif par nature (Pasteur).

Formel = $C^8H^6O^{12}$ = $2HO,C^8H^4O^{10}$.

Sie bildet sich bei'm Erhitzen von weinsaurem oder traubensaurem Cinchonin auf 170° C. neben Traubensäure (Pasteur).

Die Säure, welche nach Perkin und Duppa, sowie nach Kekulé aus Dibrombernsteinsäure durch Behandlung mit Wasser und Silberoxyd entsteht, ist nach Pasteur ein Gemenge von Traubensäure und inactiver Weinsäure.

Darstellung nach Kekulé. Man erhitzt 12 Theile Bernsteinsäure mit 12 Theilen Wasser und 33 Theilen Brom in verschlossener Glasröhre auf 150° bis 180° C., dabei entstehen HBr und Dibrombernsteinsäure = $C^8H^4Br^2O^8$, deren Silberoxydsalz mit Wasser gekocht, AgBr und inactive Weinsäure nebst Traubensäure liefert.

$$2AgO,C^8H^2Br^2O^6 + 4HO = 2AgBr + C^8H^6O^{12}.$$

Ihre Eigenschaften sind denen der gemeinen Weinsäure gleich, aber sie ist unwirksam auf polarisirtes Licht und lässt sich nicht in Rechtsweinsäure und Linksweinsäure spalten.

Mesoweinsäure (Acide mesotartrique) = $C^8H^6O^{12}$ + $2HO$ entsteht bei Oxydation des Sorbins mit NO^5 neben Rechtsweinsäure, Traubensäure und Aposorbinsäure. Durch Umwandlung in saure Ammoniaksalze krystallisiren weinsaures und traubensaures Ammoniak und in der Mutterlauge bleibt mesoweinsaures und aposorbinsaures Ammoniak. Daraus fällt essigsaures Bleioxyd hauptsächlich Aposorbinsäure und essigsaurer Kalk die Mesoweinsäure.

Bei einem 400 Stunden lang fortgesetztem Kochen der Weinsäure mit Salzsäure erhielt Dessaignes reichliche Mengen von Mesoweinsäure, neben etwas Traubensäure und Pyroweinsäure. Die noch vorhandene

Weinsäure und die entstandene Traubensäure entfernt man grösstentheils durch Krystallisation, concentrirt im Wasserbade, sättigt die saure Flüssigkeit zur Hälfte mit H^3N, wodurch saures weinsaures Ammoniak kryst. abgeschieden wird. Aus der concentrirten Mutterlauge scheiden sich bei'm Stehen prächtige Krystalle von saurem mesoweinsauren Ammoniak ab, aus deren Lösung man durch essigsauren Kalk mesoweinsauren Kalk fällt und daraus mittelst verdünnter SO^3 die Mesoweinsäure isolirt.

Eigenschaften. Die Mesoweinsäure krystallisirt in rectangulären Tafeln, die im Vacuum langsam verwittern und bei 100° C. getrocknet 11 Proc. Wasser (= 2HO) verlieren. Auf's Neue in Wasser gelöst und rasch krystallisiren gelassen, geben sie grosse, der Weinsäure ähnliche, wasserfreie Krystalle, die abermals gelöst bei langsamerer Verdunstung wieder wasserhaltige Krystalle (isomer mit Traubensäure) liefern. Schmilzt bei 140° C., beginnt bei 195° C. sich zu zersetzen und gibt im Destillat Brenztraubensäure.

1 Theil Mesoweinsäure löst sich in 0,8 Theilen Wasser von 15° C.

Durch mässigen Zusatz von Ammoniak oder essigsaurem Kali zu ihrer concentrirten Lösung entsteht kein kryst. Niederschlag (Unterschied von der Weinsäure); sie fällt nicht die Gypslösung (Unterschied von der Traubensäure).

Wird mesoweinsaurer Kalk in Salzsäure gelöst und die Lösung mit H^3N gesättigt, so entsteht ein Niederschlag $= 2CaO,C^8H^4O^{10} + 8HO$, der sich dem weinsauren Kalk ähnlich verhält (Dessaignes).

Pasteur hält die Mesoweinsäure für identisch mit seiner inactiven Weinsäure.

Aepfelsäure.

Acidum malicum. Acide malique. Malic acid.

Syn.: Vogelbeersäure. Spiersäure. Acidum sorbicum.

Formel $= C^8H^6O^{10} = 2HO,C^8H^4O^8 = 2HO,C^8H^4O^6,O^2$. Aeq. = 134.

Geschichtliches. Scheele, welcher sie 1785 (in den Aepfeln) entdeckte, vermochte sie noch nicht in Krystallen darzustellen, sondern erhielt sie in Form eines braunen Syrups. Donovan erhielt 1815 aus Vogelbeeren (von Sorbus aucuparia) eine farblose, krystallisirbare Säure (sogenannte Vogelbeersäure); Braconnot erkannte 1818 die Identität der Aepfel- und Vogelbeersäure. Liebig ermittelte 1832 ihre Zusammensetzung.

Vorkommen. Im Pflanzenreiche weit verbreitet, theils frei, theils an KO oder CaO gebunden. Sicher nachgewiesen ist sie: in den Aepfeln, Vogelbeeren, Kirschen, Berberitzen, Heidelbeeren, Weinbeeren, den Beeren von Rhus Coriaria, glabrum und typhinum, Hippophaë rhamnoides, in den Quitten, Birnen, Hagebutten, Erdbeeren, Himbeeren, Brombeeren, Stachel- und Johannisbeeren, Pfirsichen, Zwetschen; in den Beeren verschiedener Solanumarten, im Stechapfelsamen, in den Kartoffelknollen, im Kraut von Hyoscyamus niger, Atropa Belladonna, im Tabak; in den Stengeln von Rheum palmatum und undulatum, in den Deckblättern der Haselnüsse, im Hauslauch; ferner in Blättern, Blüthen, Samen und Wurzeln vieler Compositen, Umbelliferen, Leguminosen, Cucurbitaceen, Sambucineen, Labiaten, Ranunculaceen, Cruciferen, Chenopodeen, Gramineen, Cyperaceen, Filices und in Schwämmen. Eine lange Reihe sogenannter eigenthümlicher Pflanzensäuren ergab sich bei exacter Prüfung als Aepfelsäure. In den meisten officinellen Pflanzenextracten bildet äpfelsaures Kali einen Bestandtheil.

Darstellung nach Liebig. Im August gesammelte, rosenroth gewordene, unreife Vogelbeeren werden zerquetscht und ausgepresst; der Saft wird im Kupferkessel mit soviel dünner Kalkmilch versetzt, dass er nur noch schwach saure Reaction besitzt, dann zum Sieden erhitzt.

Der niederfallende neutrale äpfelsaure Kalk = $2CaO,C^8H^4O^8 + 6HO$ wird mit einem Seihelöffel in dem Maasse herausgenommen, als er sich während des Kochens abscheidet. Man fügt abermals etwas Kalkmilch hinzu und verfährt wie angegeben, um noch etwas äpfelsauren Kalk abzuscheiden. Dieser wird in ein siedendes Gemisch aus 10 Theilen Wasser und 1 Theil Salpetersäure eingetragen, so lange davon sich noch auflöst. Bei'm Erkalten der Lösung scheidet sich saurer äpfelsaurer Kalk = $CaO,HO,C^8H^4O^8 + 8HO$ in grossen Krystallen aus. Durch Sättigen der Mutterlauge mit Kreide erhält man den Rest des gelöst gebliebenen äpfelsauren Kalks wieder.

Den sauren äpfelsauren Kalk reinigt man durch Umkrystallisiren, löst ihn dann in der 10fachen Menge siedenden Wassers, fällt durch Bleizuckerlösung, die man in geringem Ueberschuss zusetzt, lässt den Niederschlag in der Flüssigkeit durch ruhiges Hinstellen krystallinisch werden und wäscht den Brei zarter weisser Krystalle des äpfelsauren Bleioxyds = $2PbO,C^8H^4O^8 + 6HO$ sorgfältig aus.

Das Bleisalz wird unter Wasser vertheilt und durch HS-gas zerlegt; sobald die gut gemischte Flüssigkeit kräftig nach HS riecht und eine filtrirte Probe durch HS nicht mehr gefärbt wird, filtrirt man die Flüssigkeit von PbS ab, verdunstet sie im Wasserbade zum Syrup und stellt denselben an einen warmen Ort zum Krystallisiren. Die Aepfelsäure schiesst daraus in körnig-krystallinischen Krusten an.

Eigenschaften der Aepfelsäure. Warzenförmig vereinigte, farblose, 4—6seitige, glänzende Prismen, die an der Luft leicht zerfliessen. Schmilzt bei 83° C. (Pelouze), bei 100° C. (Pasteur). Bei 130° C. gibt sie Wasser ab und zwischen 130° und 150° C. geht sie unter Wasserverlust in Fumarsäure (= $C^8H^4O^8$) über.



$$C^8H^6O^{10} = 2HO + (2HO,C^8H^2O^6).$$

Bei 175° bis 180° C. zerfällt sie in Fumarsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und Wasser. Die Fumarsäure bleibt in der Retorte zurück, Maleinsäure destillirt über.

Im offenen Feuer erhitzt, zersetzt sich die Aepfelsäure unter Caramelgeruch. Die Aepfelsäure ist geruchlos, von sehr saurem Geschmack. Linksdrehend. Sie löst sich sehr leicht in Wasser und Weingeist. Mit HO,SO^3 erwärmt, zerlegt sie sich in Essigsäure, Kohlenoxydgas und Wasser. Durch NO^5 wird sie zu Oxalsäure und C^2O^4 oxydirt; durch KO,Cr^2O^6 und HO,SO^3 zu C^2O^4. Mit KO,HO geschmolzen, liefert sie essigsaures und oxalsaures Kali. Brom mit Aepfelsäure bei Gegenwart von freiem KO,HO liefert Bromoform.

Mit HCl gekocht, geht die Aepfelsäure in Fumarsäure über.

Die wässrige Lösung der Aepfelsäure zersetzt sich bei'm Aufbewahren durch Schimmelbildung.

Mit HJ erhitzt, geht die Aepfelsäure in Bernsteinsäure über. Chromsaures Kali oxydirt dieselben zu Malonsäure.

Aepfelsaure Salze. Neutrales äpfelsaures Kali, Natron und Ammoniumoxyd sind zerfliesslich. Saures äpfelsaures Ammoniak = H^4NO, $HO,C^8H^4O^8$ bildet luftbeständige wasserhelle Säulen des 2- und 2gliedrigen Systems, von angenehm säuerlich-salzigem Geschmack, sehr leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist.

Neutraler äpfelsaurer Kalk = $2CaO,C^8H^4O^8 + 6HO$ ist ein sandiges Krystallpulver, löslich in 150 Theilen kalten und 65 Theilen siedenden

Wasser. Mit Hefe und Wasser hingestellt, liefert er durch Gährung bernsteins., butters., milchs. und essigs. Kalk.

Saurer äpfelsaurer Kalk = $CaO,HO,C^8H^4O^8 + 8HO$, glänzende farblose Säulen des 2- und 2gliedrigen Systems, in 50 Theilen kalten, reichlicher in heissem Wasser löslich, unlöslich in Alkohol. Von angenehm saurem Geschmack. Bei 180° C. getrocknet = $CaO,HO,C^8H^4O^8$.

Die äpfelsauren Alkalien auf 250° bis 300° C. erhitzt, verwandeln sich unter Verlust von HO in fumarsaure Salze.

Es gelingt nicht, die Aepfelsäure durch ein kohlensaures Erdalkali (mit Ausnahme von MgO,CO^2) zu neutralisiren.

Kalkwasser, mit Aepfelsäure neutralisirt, bleibt in der Kälte und Wärme klar; bei'm Abdampfen, sowie bei Zusatz von Weingeist, scheidet sich äpfelsaurer Kalk aus (Oxalsäure, Traubensäure und Weinsäure werden durch Kalkwasser schon in der Kälte, Citronensäure wird dadurch bei'm Kochen gefällt).

In der mit CaCl vermischten Lösung eines äpfelsauren Salzes entsteht auf Zusatz von Weingeist ein weisser Niederschlag von äpfelsaurem Kalk.

Aepfelsaures Bleioxyd = $2PbO,C^8H^4O^8 + 6HO$; bei 130° C. getrocknet = $2PbO,C^8H^4O^8$. Farblose, seideglänzende Nadeln oder silberglän-Blättchen, unter siedendem Wasser zu einer fadenziehenden, terpenthinartigen Masse schmelzend, die erkaltet erhärtet. Etwas löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Salpetersäure.

Aepfelsaures Eisenoxydoxydul. Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat löst sich in wässriger Aepfelsäure zu einer tiefbraungrün gefärbten Flüssigkeit, die eingetrocknet einen grünen Rückstand von äpfelsaurem Eisenoxydoxydul lässt.

Extractum Ferri pomatum.

Nach der hannövr. Pharm. (1861) werden 6 Theile Poma acida semimatura (am besten Reinetten, Rostocker und Borsdorfer Aepfel) in einem steinernen Mörser zerrieben, mit 1 Theil Ferrum tornatum und etwas Wasser zu einem dicken Brei gemengt, dieser in einem irdenen Gefässe, etwa 14 Tage lang unter öfterem Umrühren und Ersetzen des verdunsteten Wassers digerirt, bis durch reichlich aufgelöstes Eisen eine schwarze, nicht mehr sauer, sondern süsslich, etwas zusammenziehend schmeckende Masse entstanden ist. Diese wird mit Wasser zu dünnem Brei angerührt und stark ausgepresst, das Anrühren und Pressen wiederholt. Sämmtliche Flüssigkeiten werden colirt und im Wasserbade zur Extractconsistenz gebracht.

Diese Vorschrift rührt von Bucholz und Michaelis her:

Pharm. bor. ed. VII. lässt wenigstens 1 Theil Ferrum pulveratum auf 48 Theile saurer Aepfel nehmen; diese werden zerrieben, der Brei wird mit Stroh gemengt, ausgepresst, der colirte

Saft mit dem Eisenpulver gemengt und im Dampfbade damit so lange digerirt, als noch Eisen gelöst wird. (Es muss so viel Eisenpulver zugesetzt werden, dass zuletzt noch ein kleiner Theil desselben ungelöst bleibt.) Dann wird die Mischung mit Wasser auf 48 Gewichtstheile verdünnt, filtrirt und zur Consistenz eines dicken Extractes gebracht, in welchem gegen 7 bis 8 Procent Eisen gelöst enthalten sein sollen.

Eigenschaften. Das Präparat ist von grünlichschwarzer Farbe, eigenthümlichem Geruch und süsslichen, wenig zusammenziehenden Geschmack. Im Wasser fast vollständig mit braunschwarzer Farbe löslich. Es enthält die Bestandtheile des Aepfelsaftes (siehe Seite 105), namentlich viel Zucker und das Eisen in Form von Oxydoxydul, gebunden an Aepfelsäure und etwas Gerbsäure. Bei zu lange dauernder Digestion bildet sich reichlich Essigsäure und das Extract enthält dann auch essigsaures Eisenoxydul und freie Essigsäure, welche ihm stark sauren Geruch ertheilt.

Prüfung. Auf etwaigen Gehalt an gelöstem Kupfer durch blankes Eisen in dem mit HCl angesäuerten Extract.

Anwendung. Innerlich; zur Bereitung der Tinctura Ferri pomata.

Optisch inactive Aepfelsäure $= C^8H^6O^{10} = 2HO,C^8H^4O^8$.

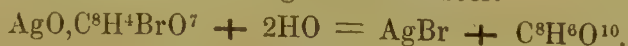
Sie entsteht bei Einwirkung von salpetriger Saure auf die optisch unwirksame Asparaginsäure $C^8H^7NO^8$.



$$C^8H^7NO^8 + NO^3 + 2HO = 2N + 3HO + C^8H^6O^{10}.$$

(Die inactive Asparaginsäure entsteht bei'm Erhitzen des sauren äpfelsauren Ammoniaks, oder des fumarsauren oder maleinsauren Ammoniaks auf 160° bis 200° C. und Behandeln des Produkts mit Salzsäure).

Aus Bernsteinsäure erhält man die inactive Aepfelsäure nach Kékulé durch Umwandlung derselben in Monobrombernsteinsäure $C^8H^5BrO^8$ und Behandlung der letzteren mit AgO und Wasser.



$$AgO,C^8H^4BrO^7 + 2HO = AgBr + C^8H^6O^{10}.$$

Die inactive Aepfelsäure ist nicht zerfliesslich und schwerer löslich als die active gemeine Aepfelsäure; schmilzt erst bei 133° C., gibt aber bei stärkerer Hitze Fumarsäure und Maleinsäure, wie die gewöhnliche Aepfelsäure.

Asparagin.

Syn.: Asparamid. Althäin.

Formel $= C^8H^8N^2O^6 + 2HO$. Aequivalent des wasserfreien Asparagins $C^8H^8N^2O^6 = 132$.

Geschichtliches. Vauquelin und Robiquet entdeckten es 1805 und zwar im Safte der Spargelsprossen (von Asparagus officinalis).

Vorkommen. Im Spargel, in der Althäwurzel, im Süssholz (zu 0,8 Procent), in der Beinwellwurzel, in den Belladonnablättern, in den jungen Trieben des Hopfens, in den vergeilten Stengeln der Bohnen, Erbsen, Linsen, Wicken und anderer Leguminosen, in den Keimen der Georginenknollen, gewöhnlich von Inosit begleitet.

Abscheidung.

1) Man dampft Spargelsaft zum Syrup ein und stellt diesen zum Krystallisiren des Asparagins hin.

2) Der kalt bereitete wässrige Auszug der Althäwurzeln wird zum Syrup verdampft, dieser mit etwas Weingeist zur Abscheidung des Schleims vermischt und die schleimfreie Flüssigkeit zur Krystallisation hingestellt.

3) Man lässt die Samen der Vicia sativa im Keller keimen und die Pflänzchen 2—3 Wochen im Dunkeln vegetiren, bis sie etwa 1/2 Meter Länge erreicht haben. Dann zerquetscht man sie, presst den Saft aus, entfernt durch Kochen das Eiweiss, dampft zum Syrup ein und lässt krystallisiren. Aus 10 Kilogr. Wicken erhält man gegen 150 Gramme Asparagin (Piria).

Eigenschaften. Das Asparagin krystallisirt in Formen des rhombischen Systems, häufig hemiëdrisch; es ist farblos, geruchlos, von schwachem, kühlenden Geschmack, kracht bei'm Zerbeissen, reagirt sauer.

Spec. Gew. = 1,519 bei 14° C. Linksdrehend in wässriger und alkalischer, rechtsdrehend in saurer Lösung.

Löslich in 16 Theilen kalten und 4—5 Theilen siedenden Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Gibt Verbindungen mit Säuren (HCl, NO^5, SO^3, Oxalsäure, Weinsäure), Basen (mit KO, CaO, ZnO, CuO, PbO, HgO, AgO), Chlormetallen (HgCl) und Salzen (AgO, NO^5).

Bei'm Kochen mit Salzsäure liefert das Asparagin Salmiak und Asparaginsäure.



$$C^8H^8N^2O^6 + 2HO + HCl = H^4NCl + C^8H^7NO^8.$$

Mit Wasser in zugeschmolzener Röhre erhitzt, gibt es asparaginsaures Ammoniumoxyd = $H^4NO,C^8H^6NO^7$.

In salpetersaurer Lösung mit NO^2 behandelt, liefert es Aepfelsäure, Wasser und Stickgas.



$$C^8H^8N^2O^6 + 2NO^3 = C^8H^6O^{10} + 2HO + 4N.$$

In wässriger Lösung mit gährungserregenden Substanzen in Berührung, geht es in bernsteinsaures Ammoniak über.

Das Amid der Aepfelsäure = $C^8H^4O^6,H^4N^2$, das Malamid, ist nur isomer, nicht identisch mit Asparagin.

Asparaginsäure = $C^8H^7NO^8$.

Die active Modification, aus Asparagin durch NO^3 gewonnen, krystallisirt rhombisch, hat 1,661 spec. Gew., löst sich in 364 Theilen Wasser von 11° C. Ihre wässrige Lösung ist linksdrehend, ihre saure Lösung rechtsdrehend.

Die inactive Modification, durch Erhitzung der Ammoniaksalze der Aepfelsäure, Fumarsäure und Maleinsäure und Behandlung des Rückstandes mit HCl gewonnen, krystallisirt monoklinisch, hat 1,663 spec. Gew, löst sich in 208 Theilen Wasser von 13°,5 C. und ist inactiv. Die Asparaginsäure gibt sowohl mit Basen, als auch mit Säuren Verbindungen. Mit NO^3 behandelt liefert die active Modification linksdrehende Aepfelsäure, die inactive Modification hingegen inactive Aepfelsäure.

Fumarsäure.

Syn.: Paramaleinsäure, Flechtensäure, Lichensäure, Boletsäure, Glauciumsäure.

Formel = $C^8H^4O^8$ = $2HO,C^8H^2O^6$. Aequivalent = 116.

Geschichtliches. Unter den Zersetzungsprodukten der Aepfelsäure entdeckte Lassaigne 1819 die Maleïnsäure und die Paramaleïnsäure, welche 1834 von Pelouze genauer untersucht wurden. In Fumaria officinalis fand Winckler 1833 eine eigenthümliche Säure, welche Demarçay als identisch mit der Paramaleïnsäure erkannte.

Vorkommen. Im blühenden Erdrauch; im Lichen islandicus (1826 von Pfaff gefunden, 1836 von Schödler als Fumarsäure erkannt); in Glaucium luteum (Probst), Corydalis bulbosa (Wicke); Agaricus piperatus (Bolley), Agaricus tomentosus, Amanita muscaria und Boletus pseudoigniarius (Dessaignes).

Bildung.

1) Aus Aepfelsäure. Wird dieselbe längere Zeit auf 130° C. und etwas darüber erhitzt, so destillirt Wasser und Maleïnsäure, während Fumarsäure in fester Form hinterbleibt (Pelouze). Auch bei'm Kochen der Aepfelsäure mit HCl entsteht Fumarsäure.

2) Aus Maleïnsäure $C^8H^4O^8$ entsteht Fumarsäure, wenn man sie einige Zeit mit Wasser in einer langen Glasröhre kochen lässt und dafür sorgt, dass das verdichtete Wasser immer wieder zurückfliesst (Pelouze). Erhitzt man Maleïnsäure mit HBr oder HJ kurze Zeit zum Sieden, so krystallisirt bei'm Erkalten Fumarsäure aus (Kékulé).

3) Bei Einwirkung von Salpetersäure auf Proteinsubstanzen entsteht neben anderen Produkten auch Fumarsäure (Mühlhäuser).

Darstellung aus Erdrauch. Man fällt den durch Kochen von Eiweiss befreiten Saft der Pflanze mit Bleizucker, zerlegt den gewaschenen Niederschlag unter Wasser durch HS und concentrirt das Filtrat. Die im Wasser schwer lösliche Fumarsäure scheidet sich in Krystallen aus.

Eigenschaften der Fumarsäure. Farblose rhombische Säulen oder glimmerige Schuppen oder sternförmig gruppirte Nadeln. Geruchlos, von stark saurem Geschmack. Sie bedarf über 200 Theile kalten Wassers zur Lösung; in heissem Wasser löst sie sich leichter. 1 Theil derselben löst sich in 21 Theilen kalten 76procentigen Weingeist. Reichlich löslich in Aether. Schmilzt bei starker Erhitzung, verdampft jenseits 200° C. in, die Augen angreifenden Dämpfen und sublimirt dabei theils unverändert, theils zu Maleïnsäure und Wasser zersetzt.

Fumarsaure Alkalien lösen sich leicht in Wasser.

Fumarsaurer Kalk = $2CaO,C^8H^2O^6 + 6HO$ bildet Krystalle, schwer löslich in Wasser.

Fumarsaures Bleioxyd = $2PbO,C^8H^2O^6 + 6HO$. Weisse Nadeln, kaum löslich in kaltem, ziemlich löslich in heissem Wasser. Entsteht aus äpfelsaurem Bleioxyd, wenn dieses auf 220° C. erhitzt wird.

Schwefelsaures Cadmiumoxyd fällt eine Fumarsäurelösung, aber nicht die Lösungen der Aepfel-, Aconit-, Bernstein- und Benzoësäure (Delffs).

Salpetersaures Silberoxyd fällt noch sehr stark verdünnte Fumarsäurelösungen.

Das fumarsaure Silberoxyd = $2AgO,C^8H^2O^6$ ist ein weisses Pulver, das im Feuer verzischt wie Schiesspulver.

Wird Fumarsäure mit HJ oder mit Natriumamalgam behandelt, so geht sie in Bernsteinsäure über.

Durch Behandlung mit Brom und Wasser lässt sich Fumarsäure in Dibrombernsteinsäure und diese durch AgO + HO in die inactive Weinsäure verwandeln (Kékulé).

Saures fumarsaures Ammoniak fällt Eisenchlorid (was saures äpfelsaures Ammoniak nicht thut); es schmilzt noch nicht bei 200° C. (saures äpfelsaures Ammoniak schmilzt bei 140° C.).

Fumarimid = $C^8H^2O^4,HN$ entsteht bei'm Erhitzen von saurem äpfelsauren Ammoniak auf 160°—200° C.; es erscheint als bleichziegelrothes Pulver, welches 6 Stunden lang mit HCl gekocht, inactive Asparaginsäure liefert.



$$C^8H^2O^4,HN + 4HO = C^8H^7NO^8.$$

Fumaramid = $C^8H^2O^5,H^2N$, farblose Krystallschuppen, unlöslich in kaltem Wasser, entsteht bei Einwirkung von Ammoniak auf Fumarsäureäther $2C^4H^5O,C^8H^2O^6$ und dieser (ein obstartig riechendes schweres Oel) bei Einwirkung von HCl-gas auf eine Lösung der Fumarsäure oder der Aepfelsäure in absolutem Alkohol.

Fumarchlorid = $C^8H^2O^4Cl^2$ erhält man bei Destillation des Phosphorchlorids über äpfelsauren Kalk, als leichtbewegliche, ölartige, farblose Flüssigkeit, die in Wasser untersinkt und nach einiger Zeit in HCl und Fumarsäurehydrat übergeht. Durch längeres Kochen mit HCl liefert die Fumarsäure wieder Aepfelsäure. (Dessaignes).

Maleïnsäure oder **Brenzäpfelsäure.**

Formel. $C^8H^4O^8 = 2HO,C^8H^2O^6$. Aequivalent = 116.

Bildet sich bei der trocknen Destillation der Aepfelsäure und Fumarsäure. Sie krystallisirt in schiefen rhombischen Säulen, schmeckt sauer, zugleich widerlich, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether.

Maleinsaure Alkalien sind leichtlöslich in Wasser.

Barytwasser fällt aus wässriger Maleïnsäure weisse kryst. Blättchen.

Maleinsaurer Kalk, mit Käse und Wasser zur Gährung hingestellt liefert bernsteinsauren Kalk.

Maleinsaures Bleioxyd = $2PbO,C^8H^2O^6 + 2HO$ bildet glimmerartige Blättchen, schwerlöslich in Wasser.

Maleïnsäure geht durch Behandlung mit HI oder mit Natrium amalgam in Bernsteinsäure über (Kekule.)

Maleinsäureanhydrid = $C^8H^2O^6$, entsteht bei rascher Destillation des Maleinsäurehydrats. Er ist weiss, schmilzt bei 57° C. und siedet bei 176° C. Mit Wasser längere Zeit erhitzt, geht die Maleïnsäure wieder in Fumarsäure zurück. Dessaignes verwandelte die Fumarsäure durch 140 Stunden dauerndes Erhitzen mit HCl + HO in zugeschmolzener Glasröhre wieder in Aepfelsäure.

Malonsäure = $C^6H^4O^8$ = $2HO,C^6H^2O^6$ entsteht bei Behandlung der Aepfelsäure mit Chromsäure, wobei als Nebenproducte Ameisensäure und C^2O^4 auftreten. Sie bildet farblose, rhomboëdrische Krystalle, leichtlöslich in Wasser und Weingeist, schmilzt bei 140° C. und zerlegt sich bei 150° C. vollständig in Essigsäure und Kohlensäure. $C^6H^4O^8 = C^4H^4O^4 + C^2O^4$. (Dessaignes 1858).

Citronensäure.

Acidum citricum. Acide citrique. Citric acid.

Formel der lufttrocknen Krystalle aus kalter wässriger Lösung $= C^{12}H^{8}O^{14},2HO$;

Formel der Krystalle aus warmer wässriger Lösung $= C^{12}H^{8}O^{14},HO$;

Formel des bei 100° C. getrockneten Citronensäurehydrats $C^{12}H^{8}O^{14} = 3HO,C^{12}H^{5}O^{11}$. Aequivalent des letzteren = 192.

Geschichtliches. Scheele entdeckte die Citronensäure 1784; Liebig erkannte 1837 ihre dreibasische Natur.

Vorkommen. a. Frei und mit wenig oder gar keiner Aepfelsäure vermischt: in den Früchten von Citrus medica und C. Aurantium, Prunus Padus, Vaccinium Vitis Idaea und V. Oxycoccos, von Rosa canina und Solanum Dulcamara;

b. mit annähernd gleichviel Aepfelsäure vermischt: in den Früchten von Ribes Grossularia und R. rubrum, Vaccinium Myrtillus, Crataegus Aria, Prunus Cerasus, Fragaria vesca, Rubus Idaeus, R. Chamaemorus und Sambucus racemosa;

c. mit Aepfelsäure und Weinsäure vermischt: im Mark der Tamarinden und in den Vogelbeeren;

d. an Kali und Kalk gebunden, in den Früchten von Capsicum annuum, in den Kaffeebohnen, in den Fichtennadeln, im Kraut von Convallaria majalis und multiflora, Aconitum Lycoctonum, Isatis tinctoria, Nicotiana Tabacum (hier zugleich mit Aepfelsäure), Physalis Alkekengi, Ledum palustre, Rhododendron ferrugineum, Calluna vulgaris, Galium Aparine und G. verum; Asperula odorata, Richardsonia scabra, in Kraut und Wurzel von Rubia tinctorum, in Rad. Asari, in den Runkelrüben, in den Knollen von Dahlia pinnata, Helianthus tuberosus, den Zwiebeln von Allium Cepa, im Splint von Clematis flammula; in den grünen Wallnussschalen, im Milchsaft von Lactuca sativa und virosa.

Darstellung. Man neutralisirt kochenden Citronensaft mit kohlensaurem Kalk, zuletzt mit Kalkmilch, seiht durch Leinen, wäscht den darauf gebliebenen citronensauren Kalk mit heissem Wasser aus und digerirt ihn mit 60 Procent seines Gewichts im trocknen Zustande concentrirter Schwefelsäure, die mit der 8 fachen Menge Wasser verdünnt ist. Bei'm Verdunsten der filtrirten sauren Flüssigkeit erhält man daraus Krystalle von Citronensäure.

Nach Kuhlmann dient statt des Kalks besser Baryt und BaO,CO^{2} zur Darstellung der Citronensäure.

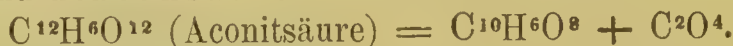
Nach Tilloy erhält man durch Gährung aus 100 Kilogrammen Johannisbeeren 10 Liter Weingeist von 20° Beaumé und aus dem Rückstande 1 Kilogramm Citronensäure.

Eigenschaften der Citronensäure. Die bei 16° bis 30° C, krystallisirte Citronensäure $C^{12}H^8O^{14},2HO$ bildet grosse, wasserhelle Säulen des 2- und 2 gliedrigen Systems, die bei 100° C. getrocknet 8,4 Procent Wasser (= 2HO) verlieren. Die Säure $C^{12}H^8O^{14},HO$ bildet Krystallrinden. Die Säure $C^{12}H^8O^{14}$ erscheint in klaren Krystallen von der Form der wasserhaltigen Säure, woraus sie durch Trocknen entstanden ist. In sehr feuchter Luft zerfliesst die Citronensäure völlig. Sie löst sich in ¾ kalten und in ½ Theile heissen Wasser; die gesättigte Lösung ist syrupartig und schmeckt rein sauer. Sie löst sich in Weingeist und auch in Aether. Die Citronensäure $C^{12}H^8O^{14}$ schmilzt bei 150° C. ruhig, entwickelt dann C^2O^4 und wenig C^2O^2gas, darauf Wasser und C^2O^4, dann Aceton $C^6H^6O^2$. Bei 160° C. färbt sich die schmelzende Masse olivengrün und ist nach etwas längerem und stärkeren Schmelzen gröstentheils in Aconitsäure $C^{12}H^6O^{12}$ verwandelt.



$$C^{12}H^8O^{14} - 2HO = C^{12}H^6O^{12}.$$

Bei 175° C. lässt die schmelzende Masse erst farblose, dann blassgelbe Oeltropfen übergehen, deren Bildung fortdauert, bis die Temperatur 240° C. erreicht hat. Sie sind ein Gemisch von Citraconsäure $C^{10}H^6O^8$, Citraconsäureanhydrid $C^{10}H^4O^6$ und Itaconsäure $C^{10}H^6O^8$.



$$C^{12}H^6O^{12} \text{ (Aconitsäure) } = C^{10}H^6O^8 + C^2O^4.$$

Jenseits 270° C. wird der Rückstand zähe und dunkelroth, entwickelt übelriechendes Brenzöl und gelbe, fettige Substanz, während Kohle hinterbleibt.

Die Bildung des Acetons aus Citronensäure lässt sich durch die Gleichung: $C^{12}H^8O^{14} = C^6H^6O^2 + H^2O^2 + C^2O^2 + 2C^2O^4$ ausdrücken.

Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, löst sich die Citronensäure auf, entwickelt C^2O^2 und C^2O^4gas und die mit Wasser verdünnte, saure Mischung riecht nach Aceton.

Auch mit KO,Mn^2O^7 erwärmt, entwickelt die Citronensäurelösung Aceton. Mit NO^5 behandelt, gibt sie Essigsäure und Oxalsäure; ebenso bei'm Schmelzen mit KO,HO.

Chlor, auf citronensaures Natron in wässriger Lösung einwirkend, erzeugt ölige Substitutionsprodukte, Kohlensäure und Chloroform; Brom bildet Krystalle von Bromoxaform $= C^6HBr^5O^4$, Bromoform, CO^2 etc.

Citronensäure, mit kohlensaurem Kalk, Käse und Wasser bei 27°—38° C. 3 Wochen lang gähren gelassen, liefert Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure und Wasserstoffgas.

Prüfung der Citronensäure. Verunreinigungen mit Kupfer, Blei oder Antimon erkennt man durch HS in der mit

etwas HCl versetzten wässrigen Lösung der Säure; Verfälschung mit Weinsäure an dem Verhalten gegen Kalkwasser, welches im Ueberschuss zur wässrigen Citronensäure gesetzt, letztere in der Kälte nicht fällt, wohl aber vorhandene Weinsäure. Sättigt man ½ der Säure mit KO,CO^2 und fügt die andere Hälfte der Säure hinzu, so entsteht bei Gegenwart von Weinsäure eine Trübung von gebildetem Weinstein, während reine Citronensäure hierbei klar bleibt. Weinsäure wirkt rechtsdrehend auf polarisirtes Licht, Citronensäure ist indifferent gegen dasselbe. Beim Reiben der Citronensäure im Dunkeln zeigt sich auch kein electrisches Leuchten, wie bei der Weinsäure; endlich gibt sie nicht den Caramelgeruch bei'm Erhitzen, wie die Weinsäure (Bouchardat.)

Einen Oxalsäuregehalt erkennt man durch Gypslösung; SO^3 durch BaCl; Kalk durch oxalsaures Kali und Baryt durch SO^3; beide auch bei'm Verbrennen der Säure an der Bildung von Asche, in der auch etwaiger Alkaligehalt nachweisbar ist.

Anwendung. Innerlich in Auflösungen.

Citronensaures Kali und Natron werden in Form von Saturationen innerlich gegeben.

Drittelcitronensaures Kali = $3KO,C^{12}H^5O^{11} + 2HO$ bildet zerfliessliche Nadeln von alkalischem Geschmack.

Halbcitronensaures Kali = $2KO,HO,C^{12}H^5O^{11}$ ist amorph, von angenehm saurem Geschmack.

Einfach citronensaures Kali = $KO,2HO,C^{12}H^5O^{11} + 4HO$ bildet luftbeständige Säulen, leichtlöslich in Wasser, von angenehm saurem Geschmack.

Drittelcitronensaures Natron = $3NaO,C^{12}H^5O^{11} + 11HO$. Leicht verwitternde, rhombische Säulen, von angenehm salzigem Geschmack, löslich in 1¾ kalten Wasser.

Halbcitronensaures Natron = $2NaO,HO,C^{12}H^5O^{11} + 2HO$ und

Einfach citronensaures Natron = $NaO,2HO,C^{12}H^5O^{11} + 2HO$ sind nadelförmige, leichtlösliche Krystalle von angenehm saurem Geschmack.

Citronensaures Ammoniumoxyd = $2H^4NO,HO,C^{12}H^5O^{11}$ bildet rhombische Säulen von angenehm saurem, dann kühlend bitteren Geschmack,

Drittelcitronensaurer Kalk, lufttrocken = $3CaO,C^{12}H^5O^{11} + 4HO$, bei 100° C. getrocknet = $3CaO,C^{12}H^5O^{11} + HO$. Leichter löslich in kaltem als in heissen Wasser. Fault im feuchten Zustande in der Sonnenhitze leicht, unter Entwickelung von C^2O^4 und H-gas und hinterlässt kohlensauren Kalk. Citronensaurer CaO, mit Bierhefe und Wasser gähren gelassen, liefert etwas Essigsäure und reichlich Buttersäure (Personne.)

Ein verdünntes Gemisch aus wässrigen Lösungen von CaCl und $3NaO, C^{12}H^5O^{11}$ trübt sich bei'm Kochen.

Drittelcitronensaure Talkerde (Magnesia citrica = $3MgO, C^{12}H^5O^{11} + 14HO$ (lufttrocken). Eine wässrige Citronensäurelösung, mit Magnesia carbonica völlig neutralisirt, gibt krystallinische Rinden dieses Salzes.

Wegen seines angenehmen, nur wenig bitteren Geschmacks dient es als innerliches Arzneimittel.

Citronensaures Eisenoxyd. Wird durch Sättigung einer wässrigen Lösung von Citronensäure mit frischgefälltem Eisenoxydhydrat und Eintrocknen der Lösung dargestellt. Es bildet amorphe, metallglänzende Schuppen, mit hellbrauner bis granatrother Farbe durchscheinend, spröde, leichtlöslich in Wasser. Unter 50° C. getrocknet, enthalten sie 29,5 Procent Eisenoxyd.

Löst man 23 Theile des Präparats in 10 Theilen Citronensäure und der nöthigen Wassermenge, neutralisirt mit H^3N und trocknet ein, so erhält man citronensaures Eisenoxyd-Ammoniak als amorphe, gelbbraune, in Wasser lösliche Masse, worin 10 Procent Eisenoxyd vorhanden sind.

Citronensaures-pyrophosphorsaures Eisenoxyd-Ammoniak.

Pyrophosphate de Fer citro-ammoniacal (Robiquet).

Darstellung nach Francqui und Thiriaux.

Dieses angenehm säuerlich und nur schwach eisenhaft schmeckende Doppelsalz bereitet man durch Auflösung von frischgefälltem pyrophosphorsauren Eisenoxydhydrat in wässrigem citronensauren Ammoniak. Zur Gewinnung des Eisenoxydpyrophosphats stellt man sich pyrophosphorsaures Natron dar und fällt damit eine Lösung des schwefelsauren Eisenoxyds.

Das pyrophosphorsaure Natron = $2NaO,{}^bPO^5$ erhällt man durch Glühung von gemein-phosphorsaurem Natron $2NaO,HO,{}^cPO^5 + 25HO$, welches vorher durch Erhitzen im Eisenkessel zu $2NaO,HO,{}^cPO^5$ ausgetrocknet worden ist, im hessischen Schmelztiegel, bis eine herausgenommene Probe, in Wasser gelöst, durch AgO,NO^5 nicht mehr gelb, sondern weiss gefällt wird. Um 1000 Gramme pyrophosphorsaures Natron zu erhalten, muss man 2681 Gramme officinelles gewöhnliches phosphorsaures Natron trocknen und schmelzen.

Das nöthige schwefelsaure Eisenoxyd bereitet man sich durch Auflösen von reinem Eisenvitriol in destillirtem Wasser, Mischen mit 1/5 seines Gewichts concentrirter Schwefelsäure, Erhitzen zum Sieden, Oxydation durch nach und nach zugefügte NO^5; Eindampfen und schwaches Glühen des Rückstandes.

Zur Fällung des pyrophosphorsauren Eisenoxyds löst man gleiche Gewichtsmengen von schwefelsaurem Eisenoxyd und pyrophosphorsaurem Natron, jedes für sich, in einer nicht zu kleinen Menge von lauwarmem destillirten Wasser, filtrirt und mischt die erkalteten Lösungen, indem man die Lösung des pyrophosphorsauren Natrons in die des schwefelsauren Eisenoxyds nach und nach unter gutem Umrühren eingiesst. Nach der Gleichung:



$$2(Fe^2O^3,3SO^3) + 3(2NaO,{}^bPO^5) = 6(NaO,SO^3) + (2Fe^2O^3,3{}^bPO^5)$$

bedarf man auf 1000 Gramme pyrophosphorsaures Natron gegen 1206 Gramme schwefelsaures Eisenoxyd, welches zu seiner Darstellung 2095 Gramme Eisenvitriol $FeO,SO^3 + 7HO$ erfordert, nebst 369 Theilen concentrirter HO,SO^3.

Man sammelt den entstandenen weissen Niederschlag von pyrophosphorsaurem Eisenoxyd, wäscht ihn mit destillirtem Wasser, bis das Ablaufende durch BaCl nicht mehr getrübt wird und lässt abtropfen.

Nun bereitet man sich eine nicht zu verdünnte wässrige Lösung von 125 Grammen krystallisirter Citronensäure und sättigt dieselbe soweit mit Aetzammoniakflüssigkeit, dass die Lösung eben noch schwach sauer

reagirt (was für den angenehmen Geschmack des Präparats wesentlich ist.) Die filtrirte Lösung dieses citronensauren Ammoniaks wird im Wasserbade auf etwa 80° C. erhitzt, von dem gelatinösen, hydratischen, pyrophosphorsauren Eisenoxyd nach und nach eingetragen und durch Umrühren mit dem Porzellanspatel die Lösung desselben beschleunigt. So fährt man fort, bis die zuletzt eingetragene Portion des pyrophosphorsauren Eisenoxyds sich nicht mehr löst. Man lässt erkalten, absetzen, decanthirt die klare Lösung sorgfältig, verdampft sie in der Porzellanschale zum dicken Syrup, breitet diesen mittelst eines neuen Pinsels auf Porzellantellern aus und trocknet das Präparat bei 45° bis 50° C. Durch leises Klopfen an die Teller trennt sich dasselbe in ansehnlichen Schuppen.

Eigenschaften. Grünlichgelbe, durchsichtige, glänzende, hygroscopische und amorphe Schüppchen, leichtlöslich in Wasser, von angenehm säuerlichem, schwach eisenhaften Geschmack, ohne den widrigen Dintengeschmack der sonstigen löslichen Eisenpräparate.

Das käufliche Präparat ist häufig von schlechter Beschaffenheit, bald strohgelb, bald dunkelgrün, oft nur theilweise löslich und von unangenehmem Dintengeschmack.

Anwendung. Innerlich, namentlich dann, wenn andere Eisenpräparate nicht genommen oder nicht vertragen werden können.

Citronensäureäther = $3C^4H^5O,C^{12}H^5O^{11}$. Man löst die trockne Citronensäure in starkem Weingeist, sättigt die Lösung mit wasserfreiem HCl-gas, neutralisirt mit NaO,CO^2 nnd schüttelt mit Aether. Die abgehobene ätherische Lösung gibt bei'm Verdunsten den Citronensäureäther als Rückstand (Demondesir). Ein gelbliches Oel von schwachem Olivengeruch und von sehr bittrem Gecchmack.

Aconitsäure.

Formel = $C^{12}H^6O^{12}$ = $3HO,C^{12}H^3O^9$. Aequivalent = 174.

Entdeckt 1820 von Peschier.

Vorkommen. In Aconitum Napellus (Peschier), in Aconitum Stoerkeanum und in Delphinium Consolida (Wicke), in Achillea Millefolium (Hlasiwetz), in Equisetum fluviatile (worin Braconnot 1828 diese Säure fand und als Equisetsäure bezeichnete), in Equisetum limosum (darin von Regnault gefunden, der sie aber für Maleïnsäure hielt). Liebig und Baup stellten die Identität der Equisetsäure und Aconitsäure fest.

Bildung. Baup, Crasso und Dahlström erhielten die Aconitsäure durch Erhitzung der Citronensäure und letzterer erkannte die Metamerie der Aconitsäure mit Fumarsäure und Maleïnsäure.

Abscheidung. Sie gründet sich auf die Fällung der Aconitsäure aus den wässrigen Auszügen der genannten Pflanzen durch Bleizucker und die Löslichkeit der vom PbO durch HS oder SO^3 getrennten Säure, in Wasser und in Aether. (L. A. Buchner und Baup.)

Gewinnung aus Citronensäure nach Crasso. Man erhitzt trockne Citronensäure in einer Retorte mit Vorlage so rasch, als es ihr Aufschäumen erlaubt, bis Wasser, Aceton und C^2O^2 sich entwickelt haben und eine Flüssigkeit im Retortenhalse abzufliessen beginnt, lässt erkalten, löst den Retorteninhalt in wenig Wasser, dampft bis zur Salzhaut ab, zieht die erkaltete feste Masse mit Aether aus, filtrirt von der unzersetzt und ungelöst gebliebenen Citronensäure ab, verdunstet den Aether, löst die hinterbleibende, noch

Citronensäure beigemengt enthaltende Aconitsäure in 5 Theilen absoluten Alkohol, sättigt die Lösung mit wasserfreiem HCl-gas, mischt mit Wasser und sammelt den als schweres Oel abgeschiedenen Aconitsäureäther. Mit weingeistiger Kalilösung gekocht, gibt derselbe aconitsaures Kali, aus dessen wässriger Lösung man durch Bleizucker aconitsaures Bleioxyd fällt; letzteres wird ausgewaschen, unter Wasser durch HS zerlegt und die vom PbS getrennte Lösung zum Syrup verdampft, welcher zu Krystallen von Aconitsäure gesteht.

Eigenschaften. Die Aconitsäure bildet luftbeständige, weisse Blättchen oder Nadeln, die zu Rinden oder Warzen vereinigt sind, ohne Geruch, von angenehm sauren Geschmack. Löslich in 3 Theilen Wasser von 15° C., in 2 Theilen 88grädigen Weingeist von 12° C., leichtlöslich in Aether. Ihre Lösungen effloresciren.

Schmilzt bei 140° C. unter rothbrauner Färbung, siedet bei 160° C. und zersetzt sich dabei unter Entwickelung von Wasser, C^2O^4, Citraconsäure, Itaconsäure und Brenzöl und Rücklassung von Kohle.

Aconitsaure Alkalien sind leichtlöslich in Wasser.

Aconitsaurer Kalk = $3CaO,C^{12}H^8O^9$ krystallisirt in Säulen und ist in Wasser schwerlöslich. Seine kaltbereitete wässrige Lösung trübt sich nicht bei'm Erhitzen. Mit Käse und Wasser zur Gährung hingestellt, gibt er bernsteinsauren Kalk.

Aconitsaures Ammoniak fällt Fe^2Cl^3 röthlich, gallertartig (während maleïnsaures H^3N das Fe^2Cl^3 nicht fällt).

Aconitsaures Bleioxyd und aconitsaures Silberoxyd letzteres = $3AgO,C^{12}H^3O^9$, sind weisse, amorphe Niederschläge, die weder durch Kochen mit der überstehenden Flüssigkeit, noch durch Hinstellen mit derselben krystallinisch werden.

Citraconsäure.

Syn.: Brenzcitronensäure (Lassaigne). Acide citribique (Baup).

Formel = $C^{10}H^6O^8$ = $2HO,C^{10}H^4O^6$. Aequivalent = 130.

Bildet sich bei der trocknen Destillation der Citronensäure, der Aconitsäure und (nach Engelhardt) der Milchsäure.

Darstellung. Bei der trocknen Destillation der Citronensäure geht zuerst eine wässrige Lösung der Citraconsäure über, dann Citraconsäureanhydrid, als schweres, gelbes bis grüngelbes Oel und später Brenzöl von Steinölgeruch. Durch Rectification der rohen öligen Säure im Wasserbade erhält man als Destillat reines Citraconsäureanhydrid, welches der feuchten Luft ausgesetzt zu Krystallen von Citraconsäurehydrat erstarrt.

Die saure, wässrige Flüssigkeit sättigt man sogleich mit kohlensaurem Natron, fällt das Filtrat mit Bleizucker und zerlegt den Niederschlag unter Wasser durch HS. Beim Verdunsten krystallisirt die Citraconsäure. Durch Erhitzen zerfällt sie in Wasser und Citraconsänreanhydrid, welche neben einander überdestilliren.

Eigenschaften der Citraconsäure $C^{10}H^6O^8$. Sie bildet zerfliessliche, zarte, farblose, verwebte Nadeln (4seitige Prismen des 2- und 1gliedrigen Systems), ist geruchlos, von saurem, schwach bitterlichen Geschmack und stark lakmusröthend. Schmilzt bei 80° C. Löst sich in 3 Theilen Wasser von 10° C., in

0,4 Theilen Wasser von 15° C. Die concentrirte Lösung ist dickflüssig. Sehr leichtlöslich in Weingeist.

Natriumamalgam reducirt die Citraconsäure zu Brenzweinsäure. $C^{10}H^6O^8 + 2H = C^{10}H^8O^8 + 2HO$.

Mit Brom bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, gibt die Citraconsäure Citradibrombrenzweinsäure $C^{10}H^6Br^2O^8$, die mit überschüssigem Alkali gekocht in C^2O^4,HBr und Bromcrotonsäure $C^8H^5BrO^4$ zerfällt. Diese benzoësäureartige Säure liefert feucht mit Natrium amalgam behandelt Buttersäure $C^8H^8O^4$.

Citraconsaurer Kalk = $2CaO,C^{10}H^4O^6 + 8HO$ bildet farblose Nadeln von scharfem Geschmack, löslich in 25 Theilen kalten Wasser.

Citraconsaures Silberoxyd = $2AgO,C^{10}H^4O^6 + 2HO$ krystallisirt aus heisser wässriger Lösung in glänzenden, langen Nadeln, die bei 100° C. 2HO verlieren.

Citraconsäureäther = $2C^4H^5O,C^{10}H^4O^6$ ist eine Flüssigkeit von Calmusgeruch, 1,04 spec. Gew. bei 18°,5 C. und bei 227° C. siedend.

Citraconsäureanhydrid = $C^{10}H^4O^6$ ist ein farbloses bis blassgelbes dünnes Oel, von 1,241 spec. Gew. bei 14° C., fast geruchlos, von sehr saurem, zugleich brennend ätherisch-öligem und etwas herben Geschmack. Röthet kaum das trockene, aber stark das mit Wasser befeuchtete Lacmuspapier. Verdunstet schon bei 90° C., siedet aber erst bei 212° C.

Itaconsäure.

Syn.: Acide citricique (Baup).

Formel = $C^{10}H^6O^8 = 2HO,C^{10}H^4O^6$. Aequivalent = 130.

Bildung. Gleich der Citraconsäure ein Produkt der trockenen Destillation der Citronensäure und Aconitsäure. Wird Citraconsäurehydrat längere Zeit bei 100° C. erhalten, so geht sie theilweise in Itaconsäure über.

Darstellung nach Crasso. Man löst das bei der trockenen Destillation der Citronensäure erhaltene saure Oel in dem doppelten Volumen absoluten Alkohols; bei ruhigem Stehen krystallisirt nach einigen Stunden Itaconsäure heraus.

Eigenschaften. Die Itaconsäure bildet farblose Rhombenoctaëder, die erst bei 161° C. schmelzen und sich bei etwas höherer Temperatur in weisse, eigenthümlich riechende, reitzende Dämpfe verwandeln, die sich zu weissen Nadeln verdichten. Sie ist geruchlos, von sehr saurem Geschmack, löst sich erst in 17 Theilen Wasser von 10° C., in 12 Theilen Wasser von 20° C., in 4 Theilen kalten Weingeist und auch in Aether. Bei der Destillation zerfällt sie in Wasser und Citraconsäureanhydrid. Natriumamalgam führt die feuchte Itaconsäure in Brenzweinsäure über.

Itaconsaurer Kalk = $2CaO,C^{10}H^4O^6 + 2HO$ bildet Nadeln, erst in 45 Theilen Wasser von 18° C. löslich.

Freie Itaconsäure fällt Bleiessig und Bleizucker, nicht das AgO,NO^5; itaconsaures Alkali fällt aus letzterem weisse Krystalle von $2AgO,C^{10}H^4O^6$.

Brom verwandelt die Itaconsäure direct bei gewöhnlicher Temperatur in Itadibrombrenzweinsäure $C^{10}H^6Br^2O^8$, die mit Alkali gekocht, Brom-

metall und Aconsäure = $C^{10}H^4O^8$ = $HO,C^{10}H^3O^7$ liefert (eine leicht in Wasser lösliche, krystallisirbare Säure).

Mesaconsäure.

Formel = $C^{10}H^6O^8$ = $2HO,C^{10}H^4O^6$ (Gottlieb). Aeq. = 130.

Sie entsteht, wenn eine verdünnte Lösung von Citraconsäure mit Salpetersäure bis nahe zum Sieden erhitzt wird. Nach ½stündigem Erhitzen erkaltet, scheidet sich aus der Lösung die Mesaconsäure ab; in der Mutterlauge bleiben Oxalsäure und eine gelbe Nitrosäure. (Aus Itaconsäure erhält man sie nicht.)

Eigenschaften. Die Mesaconsäure bildet locker verwebte, weisse Nadeln, die erst in 38 Theilen kalten Wasser sich lösen, auch in Weingeist und in Aether löslich sind. Von herbsaurem Geschmack. Schmilzt erst bei 208° C. und sublimirt unzersetzt. Ihr Dampf riecht stechend und reitzt zum Husten. Mesaconsaures Silberoxyd = $2AgO,C^{10}H^4O^6$ ist ein kryst. weisser Niederschlag.

HJ oder Natriumamalgam verwandelt die feuchte Mesaconsäure in Brenzweinsäure. Brom, mit Mesaconsäure auf 60° C. erwärmt, gibt Mesadibrombrenzweinsäure = $C^{10}H^6Br^2O^8$, welche mit freiem Alkali gekocht, Bromcrotonsäure $C^8H^5BrO^4$ liefert.

Aposorbinsäure = $C^{10}H^8O^{14}$ = $2HO,C^{10}H^6O^{12}$.

Oxydationsprodukt des Sorbins durch Salpetersäure (vergl. S 495).

Farblose Rhomboëder, bei 100° C. schmelzend, zwischen 170° C. und 200° C. sich schwärzend. Löslich in 1,6 Theilen Wasser bei 15° C. Saures aposorbinsaures Ammoniak ist leicht löslich in Wasser. Aposorbinsäure wird durch essigsaures Kali nicht gefällt. Aposorbinsaurer Kalk = $2CaO,C^{10}H^6O^{12}$ + 8HO ist löslich in Kalilauge (Dessaignes).

Zuckersäure.

Syn.: Hydroxalsäure (Varry), Metaweinsäure (Erdmann).

Formel = $C^{12}H^{10}O^{16}$ = $2HO,C^{12}H^8O^{14}$. Aequivalent = 210.

Geschichtliches. Von Scheele zuerst erhalten, als Oxydationsprodukt des Zuckers durch NO^5, aber für Aepfelsäure erklärt; Hess erkannte ihre Eigenthümlichkeit.

Bildet sich bei Einwirkung von Salpetersäure auf gemeinen Zucker, Stärkemehl, Mannit etc.

Darstellung nach Heintz. Man erwärmt 1 Theil Rohrzucker mit 3 Theilen Salpetersäure von 1,25 bis 1,3 spec. Gew, in geräumiger Porzellanschale, bis sich die ersten Gasblasen von NO^2 zeigen, nimmt sogleich vom Feuer, kühlt auf 50° C. ab, erhält bei dieser Temperatur, bis keine NO^3-dämpfe mehr entweichen und die Mischung nicht mehr grünlich ist, verdünnt mit der Hälfte Wasser, neutralisirt mit KO,CO^2 und säuert schwach mit Essigsäure an. Nach wochenlangem Stehen krystallisirt daraus saures zuckersaures Kali $KO,HO,C^{12}H^8O^{14}$, von dem man nur 6 Procent des angewandten Zuckers erhält. Durch Umkrystallisiren gereinigt, löst man die Krystalle in Wasser, neutralisirt mit Kali, vermischt kochend mit salpetersaurem oder schwefelsaurem Kadmiumoxyd, kocht einige Zeit, zerlegt das ge-

fällte zuckersaure Kadmiumoxyd unter Wasser durch HS und dunstet das Filtrat im Wasserbade zur Trockne (Heintz).

Aus arabischem Gummi erhält man nach Guerin Varry 2,8 Procent, aus Stärkemehl 3,1 Procent und aus Zucker 3,5 Procent Zuckersäure.

Eigenschaften. Die Zuckersäure ist eine amorphe, farblose, spröde Masse, die an der Luft schnell feucht und klebrig wird. Schmeckt angenehm sauer. Löst sich sehr leicht in Wasser. Bei einem Gehalt von 5,65 Procent Wasser bildet sie einen dicken, farb- und geruchlosen, sauren Syrup von 1,416 spe. Gewicht, welches letztere durch Anziehung von Wasser aus der Luft auf 1,375 herabkommt, wobei der Siedepunkt 105° C. ist. Mischt sich leicht mit Weingeist. Selbst in kochendem Aether nur schwierig löslich. Unfähig der Alkoholgährung.

Färbt sich zwischen 100° bis 106° C. schon gelb bis braun. Entwickelt weder für sich, noch in Verbindung mit Alkalien bei'm Erhitzen den Geruch nach gebranntem Zucker oder gebrannter Weinsäure.

Durch heisse NO^5 wird sie in Oxalsäure übergeführt.

Durch concentrirte HO,SO^3 schwärzt sie sich. MnO^2 und verdünnte HO, SO^3 zerlegen sie in Ameisensäure und Kohlensäure.

Zuckersäure scheidet aus erhitztem ammoniak. AgO,NO^5 metallisches Silber ab, welches das Gefäss versilbert.

Mit Kalilauge gekocht, verändert sich die Zuckersäure nicht; mit KO,HO auf 250° C. erhitzt, zerfällt sie in Essigsäure und Oxalsäure. $C^{12}H^{10}O^{16} = 2C^4H^4O^4 + C^4H^2O^8$; als Nebenprodukt entsteht etwas Buttersäure.

Saures zuckersaures Ammoniak $= H^4NO,HO,C^{12}H^8O^{14}$ bildet luftbeständige, mit 2 Flächen zugeschärfte, 4seitige Säulen, löslich in 82 Theilen Wasser von 15° C.

Neutrales zuckersaures Kali $= 2KO,C^{12}H^8O^{14}$ bildet sehr zerfliessliche Säulen.

Saures zuckersaures Kali $= KO,HO,C^{12}H^8O^{14}$, erscheint in Säulen von saurer Reaction, löslich in 89 Theilen kalten Wasser.

Zuckersaurer Kalk $= 2CaO,C^{12}H^8O^{14} + 2HO$, bildet mikroskopische Krystalle. Neutrales zuckersaures Kali fällt aus CaCl-lösung dieses Salz in Flocken. Freie Zuckersäure fällt nicht die Kalksalze, aber überschüssiges Kalkwasser. Löslich in HCl, daraus nicht fällbar durch H^3N, aber durch Kali.

Zuckersaures Kadmiumoxyd $= 2CdO,C^{12}H^8O^{14}$, weisse Flocken, die in der Hitze harzartig zusammenkleben, fast unlöslich in Wasser. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird es krystallinisch.

Schleimsäure oder Milchzuckersäure.

Formel $= C^{12}H^{10}O^{16} = 2HO,C^{12}H^8O^{14}$. Aequivalent = 210.

Entdeckt von Scheele.

Bildet sich bei Einwirkung der Salpetersäure auf Milchzucker, arabisches Gummi, Mannit, Dulcit und Melitose. Als Nebenprodukt entstehen Zuckersäure, Weinsäure und Oxalsäure.

Darstellung. 1 Theil Milchzucker wird mit 2–4 Theilen Salpetersäure von 1,42, die mit ½–1 Theil Wasser vermischt ist, bis zum Aufhören des Aufbrausens erwärmt. Bei'm Erkalten scheidet sich die Schleimsäure aus und wird durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren gereinigt.

Hagen erhielt 36 Procent, Guckelberger 60—65 Procent Schleimsäure aus Milchzucker.

Eigenschaften. Die Schleimsäure erscheint als ein weisses, sandiges Krystallpulver, schmeckt säuerlich, löst sich in 70 Theilen siedenden Wasser; bei'm Erkalten fällt $^1/_4$ als weisses Mehl wieder heraus. Unlöslich in Weingeist.

Bei der trockenen Destillation liefert sie die der Bernsteinsäure und Benzoësäure ähnliche Pyroschleimsäure $C^{10}H^4O^6$, deren Aldehyd das Furfurol $C^{10}H^4O^4$ ist (siehe S. 337).

Schleimsaures Ammoniumoxyd = $2H^4NO,C^{12}H^8O^{14}$ bildet schwer lösliche Prismen, die bei der trockenen Destillation HO,C^2O^4,H^3N, Pyrrhol, Carbopyrrholamid etc. geben.

Schleimsaures Kali = $2KO,C^{12}H^8O^{14} + HO$, weisse Körner, deren Mutterlauge leicht braune Färbung annimmt.

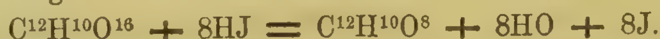
Saures schleimsaures Kali = $KO,HO,C^{12}H^8O^{14} + 2HO$, Kryställchen, leichter löslich als das neutrale Salz.

Neutrales schleimsaures Ammoniak gibt Niederschläge in den Lösungen von CaCl, BaCl, Bittersalz, Eisen- und Kupfervitriol und Bleizucker.

Schleimsaurer Kalk = $2CaO, C^{12}H^8O^{14} + 3HO$. Mit Bierhefe oder Albumin oder Fleisch und Wasser gähren gelassen, liefert er hauptsächlich Essigsäure, C^2O^4 und H-gas; Buttersäure tritt dabei nur in kleiner Menge auf (Rigault).

Schleimsaures Bleioxyd = $2PbO,C^{12}H^8O^{14} + 2HO$ ist ein weisser Niederschlag, der sich bei 150° C. zimmtbraun färbt.

Mit HJ und Phosphor im Verschlossenen 20 Stunden lang auf 140° C. erhitzt, liefert die Schleimsäure viel C^2O^4 und etwas Adipinsäure $C^{12}H^{10}O^8$, nach der Gleichung:



$$C^{12}H^{10}O^{16} + 8HJ = C^{12}H^{10}O^8 + 8HO + 8J.$$

(Crum-Brown, 1863).

Metaschleimsäure oder Paraschleimsäure.

Formel = $C^{12}H^{10}O^{16}$.

Von Laugier und Malaguti untersucht. Sie entsteht, wenn eine gesättigte wässrige Lösung der Schleimsäure siedend eingedampft und der Rückstand in Alkohol gelöst wird; bei langsamer Verdunstung der Lösung scheidet sie sich in Krystallen aus.

Diese sind farblose, quadratische Blättchen, von stärker saurem Geschmack, als die Schleimsäure, löslich in Weingeist. 1 Theil derselben löst sich in 73 Theilen kalten und in 17 Theilen siedenden Wasser. Aus der heissbereiteten wässrigen Lösung scheidet sich bei'm Erkalten wiederhergestellte Schleimsäure aus.

Eine siedend gesättigte Lösung der Metaschleimsäure trübt sich bei Neutralisation mit H^3N, in Folge der Abscheidung von schwer löslichem metaschleimsauren Ammoniumoxyd, während die Lösung der Schleimsäure mit H^3N vermischt, erst nach längerem Stehen Krystalle absetzt.

Gummisäure und Oxygummisäure.

Bei Einwirkung des Kupferoxyds auf Traubenzucker in kalischer Lösung entstehen nach E. Reichardt Gummisäure $= C^{12}H^{10}O^{20} = 2(C^{6}H^{5}O^{10})$ und Gummi $C^{12}H^{13}O^{13}$ nach der Gleichung:



$$2(C^{12}H^{12}O^{12}) + 20CuO = 10Cu^{2}O + C^{12}H^{10}O^{20} + C^{12}H^{13}O^{13} + HO.$$

Die Gummisäure krystallisirt in rhombischen Säulen, schmeckt stark sauer, bräunt sich schon bei 130° C. und schmilzt bei 150° C. unter Aufschäumen. Sie ist leicht löslich in Wasser und Weingeist.

CaCl und BaCl geben mit den neutralen gummisauren Alkalien weisse Niederschläge von gummisaurem Kalk $= 2CaO,C^{6}H^{5}O^{10} + 2HO +$ aq. und $2BaO, C^{6}H^{5}O^{10} + HO$. Bleizucker gibt einen Niederschlag $= 3PbO,C^{6}H^{5}O^{10} + 3HO$. Gummisaures Silberoxyd $= 2AgO,C^{6}H^{5}O^{10}$.

Nach A. Beyer bildet sich neben der Gummisäure noch eine zweite Säure, die Oxygummisäure $= C^{4}H^{5}O^{11} = 2HO,C^{4}H^{3}O^{9}$, welche glänzende Nadeln darstellt, löslich in Wasser und Weingeist und bei'm Erhitzen unter Verkohlung sich zersetzt. Ihr Barytsalz $= 2BaO,C^{4}H^{3}O^{9}$, ihr Silbersalz $= 2AgO, C^{4}H^{3}O^{9}$. Oxygummisaure Alkalien werden aus essigsaurer Lösung durch CaCl nicht gefällt.

Die Oxygummisäure unterscheidet sich von der Oxalsäure nur durch ein Mehr von 3HO, denn $C^{4}H^{5}O^{11} - 3HO = C^{4}H^{2}O^{8}$.

Glycinsäure, Apoglycinsäure, Melassinsäure etc.

Traubenzucker erleidet durch ätzende Alkalien und Erdalkalien rasch eine Bräunung, wobei sich ein süsslicher und stechender Geruch entwickelt. Dabei entstehen syrupartige Säuren.

Kalkhydrat, wochenlang auf eine Lösung des Traubenzuckers wirkend, erzeugt zwei in Wasser lösliche Säuren:

1) Die farblose amorphe Glycinsäure $= 3HO,C^{24}H^{15}O^{15}$, deren Kalksalz $= 3CaO,C^{24}H^{15}O^{15} + HO$.

2) Die braune, amorphe Apoglycinsäure $= C^{36}H^{20}O^{20}$.

Beide Säuren werden durch Bleiessig gefällt, die Apoglycinsäure früher als die Glycinsäure.

Durch Kali- und Natronlauge wird der Traubenzucker in die in Wasser unlösliche, schwarzflockige Melassinsäure $C^{24}H^{10}O^{10}$ verwandelt.

Kocht man Rohrzucker bei abgehaltener Luft mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht anfangs Glycinsäure, später aber bilden sich braune, unlösliche Sachulmsäure $C^{36}H^{18}O^{18}$, Sachulmin und andere Produkte Boullay, Malaguti, Mulder und Peligot).

Siebente Gruppe.

Schleimstoffe oder organische Colloïd-substanzen.

Die Fähigkeit, bei'm Zusammentreffen mit Lösungsmitteln schleimig zu werden, kommt sowohl stickstoffhaltigen, als auch stickstofffreien Thier- und Pflanzenstoffen zu, die an der Bildung der organischen Zellen und der Gewebe des Thier- und Pfanzenkörpers einen wesentlichen Antheil nehmen.

Die Schleime des Thierkörpers sind vorzugsweise stickstoffhaltig, die des Pflanzenreichs vorzugsweise stickstofffrei, doch finden sich auch stickstofffreie Colloïdsubstanzen im Thierreiche und stickstoffhaltige Eiweisskörper weit verbreitet im Pflanzenreiche.

A. Gallerten, Schleime, Satzmehle und Zellstoffe der Pflanzen.

Sie sind stickstofffrei, aber sauerstoffhaltig und lassen sich eintheilen:

a. in zuckergebende Kohlenhydrate oder Glykogene, zu denen Cellulose, Bassorin, Algen- und Flechtengallerte, Pflanzenschleim, Gummi, Amylum, Inulin und Dextrin gehören);

b. in Pectinsubstanzen, bald sauerstoffreicher, bald sauerstoffärmer als die Kohlenhydrate. (Apiin z. B. sauerstoffärmer als letztere.)

Cellulose oder Pflanzenzellstoff.

Syn.: Holzfaser, vegetabilischer Membranenstoff.

Formel = $C^{24}H^{20}O^{20}$. Aequivalent = 324.

Geschichtliches. Nachdem Schleiden die Zelle als das Elementarorgan der Pflanze erkannt, wurde (um 1830) von Payen die chemische Natur der Pflanzenzellsubstanz, der Cellulose, genauer ermittelt.

Die Auffindung eines Lösungsmittels für Cellulose im Kupferoxyd-Ammoniak durch Schweizer (1858) bahnte Frémy den Weg zur Unterscheidung einer Paracellulose, Fibrose und Vasculose von der gemeinen Cellulose. Die Verbindung der Cellulose mit Salpetersäure, 1846 von Schönbein, Böttger, Otto, Knop und vielen Andern dargestellt, wurde in ihrer ätherisch-alkoholischen Lösung als Collodium von pharmaceutischer Bedeutung.

Das 1847 von Figuier und Poumarède durch kurze Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Papier erzeugte pergamentartige Papier (Papyrine), wurde 1854 von A. W. Hofmann untersucht, gelangte aber erst durch Gaine, Hofmann und Warren de la Rue unter dem Namen Pergamentpapier zu allgemeiner Anerkennung, besonders auch durch Graham's Empfehlung desselben zur Analyse von Colloïd- und Krystalloïdsubstanzen (der sogenannten Dialyse).

Vorkommen. Die primäre Zellmembran und ihre Verdickungsschichten bestehen ursprünglich aus Cellulose; wenn die Zelle verholzt, so findet sich Xylogen in ihrer Wand, verkorkt sie, so geht die Cellulose allgemach in Suberin über. Die innerste Verdickungsschicht besteht bei allen Zellen, auch bei verholzten und verkorkten, aus reinem Zellstoff. Die Zellwand verdickt sich von Innen her, die innerste Verdickungsschichten sind die jüngsten (H. Schacht). In der Pflanze bildet sich der Zellstoff wohl aus dem im Zellsafte gelösten Zucker.

Darstellung.

1) Aus Baumwolle, nach Blondeau de Carolles. Man kocht weisse Baumwolle ½ Stunde lang mit verdünnter Schwefelsäure, darauf einige Zeit mit concentrirter Kalilauge, wäscht dann mit Wasser, Weingeist, Aether, dann abermals mit Weingeist und zuletzt mit siedendem Wasser; es hinterbleibt bei'm Trocknen reiner Zellstoff.

2) Aus Tannenholz, nach Payen. Man erschöpft gefeiltes Tannenholz nacheinander mit Wasser, Weingeist, Aether, Salzsäure und schwacher Natronlauge, dann mit heisser concentrirter Natronlauge, darauf mit Salzsäure, nun mit Wasser, zerreibt das Ungelöste auf dem Reibsteine, zertheilt es in Wasser, leitet Chlorgas hindurch und wäscht nacheinander mit Kalilauge, Salzsäure und Wasser.

3) Nach Mitscherlich ist das in Schweden mit reinem Wasser dargestellte Papier fast reine Cellulose. Durch die mechanische Behandlung und das Bleichen wird der Inhalt der Zellen fast ganz entfernt; der Rest der Beimengungen kann durch Kochen mit verdünnter Natronlauge hinweggenommen werden. Hierdurch wird die Cellulose zuletzt so aufgelockert, dass sie sich durch Jodlösung direct bläut, was gewöhnliche Cellulose nicht thut.

4) Schlossberger löste Baumwolle in Kupferoxydammoniak, fällte die Lösung durch gesättigte NaCl-lösung, liess mehre Tage absetzen, filtrirte die gefällte Cellulose durch Asbest, wusch sie mit Wasser und H^3N und zuletzt mit reinem Wasser.

Zur gewöhnlichen, in CuO,H^3N löslichen Modification der Cellulose gehören nach Frémy und Cramer die Baumwolle, die Leinenbastfaser und die Hanfbastfaser.

Paracellulose (Medullose), in dem markstrahlbildenden Utriculargewebe, ist unlöslich in CuO,H^3N, wird aber darin löslich durch vorheriges 24stündiges Kochen mit Wasser oder kürzere Behandlung mit verdünnten Alkalien oder Säuren. Die Paracellulose löst sich in conc. HO,SO^3, HCl und siedender concentrirter Kalilauge. (Frémy.)

Die holzfaserbildende Fibrose bleibt ungelöst, wenn Holzspähne mit concentrirter Kalilauge gekocht werden, während Markstrahlen und Gefässe sich dabei lösen. Nach dem Auswaschen mit Wasser, Weingeist und Aether erscheint die Fibrose als weisse verfilzte Fasern, die mikroskopisch die Form der Holzzellen erkennen lassen. Löslich in conc. HO,SO^3, daraus durch Wasser als dicke durchscheinende Gallerte fällbar. Unlöslich in Kalilauge und in CuO,H^3N. Erst nachdem die Fibrose chemisch verändert ist, löst sie sich in letzterem Reagenz auf. (Frémy.)

Die gefässbildende Vasculose isolirte Frémy aus dem Holze; indem er zuerst verdünnte Kalilauge auf dieses einwirken liess, wodurch Gerbstoffe, Eiweisskörper und Pectinsubstanzen ausgezogen werden. Darauf be-

handelte er das Ungelöste mit verdünnter, dann mit stärkerer, zuletzt mit rauchender Salzsäure, welche das Zellgewebe theilweise auflöst und die Holzfasern so umwandelt, dass sie sich nun in Kupferoxydammoniak auflösen.

Was nun ungelöst geblieben, wurde mit kalter concentrirter Schwefelsäure übergossen, welche die Reste von Zellgewebe und fasrigen Partien des Holzes auflöst, die Holzgefässe aber ungelöst lässt.

Waschungen mit Wasser, Weingeist und Aether vollenden die Reinigung. Die Vasculose ist, wie schon aus ihrer Darstellung hervorgeht, unlöslich in HO,SO^3, in HCl und in CuO,H^3N, aber löslich in siedender concentrirter Kalilauge (Frémy).

Das Pilzgewebe ist unlöslich in CuO,H^3N (Cramer).

Eigenschaften der gewöhnlichen Cellulose.

Die reine Cellulose ist farblos, ohne Geruch und Geschmack. Spec. Gew. der Baumwolle = 1,24, der Flachsfaser = 1,45 (Kopp).

Die nach den gewöhnlichen Methoden (ohne $CuO\text{-}H^3N$) gereinigte Cellulose besitzt auch in den kleinsten Fetzen organische Structur und wird durch Jodlösung nicht violett gefärbt; nach Behandlung mit ZnCl oder HO,SO^3 färbt sie sich durch Jodlösung intensiv blau.

Die nach Mitscherlich durch Natronlauge aufgelockerte Cellulose aus schwedischem Papier wird durch Jodlösung direct gebläut, ebenso Schlossbergers structurlose, aus CuO,H^3N durch NaCl gefällte Cellulose.

Auch die ungereinigte Cellulose pflanzlicher Gewebe zeigt diese Verschiedenheit gegen Jodlösung. Gewöhnlich tritt erst dann Bläuung durch Jod ein, wenn die Cellulose mit ZnCl oder conc. HO,SO^3 benetzt wird.

Zuweilen bläut sich die natürliche Cellulose unmittelbar durch Jod.

So nach Schleiden die Wand der Embryozellen von Schotia latifolia (sein Amyloïd) und nach Trecul die Epidermiszellen und das Utriculargewebe verschiedener Ornithogalumarten. Dann ist die Cellulose nur durch ihr Vorkommen in der Zellenwand und nicht als Zelleninhalt vom Stärkemehl unterscheidbar, sowie durch ihr Unvermögen, in wässrigsaurer Lösung mit Jod sich zu bläuen. Der Zellstoff der Pilze, Oscillatorien und Flechten wird in keiner Weise durch Jod gebläut, noch geröthet, weder durch Jod allein, noch bei Mitwirkung von HO,SO^3 oder ZnCl. (Die Intercellularsubstanz der Flechten, das Lichenin, wird als Gallerte durch Jod gebläut.)

Als Reagenz dient Jodwasser oder eine Lösung von Jod in wässrigem HJ.

Die Cellulose ist unlöslich in kaltem und heissem Wasser und schwillt darin auch nicht auf (während Pflanzenschleim, Bassorin oder Traganthin in kaltem Wasser zu Schleim oder Gallerte aufschwellen und Stärkemehl mit heissem Wasser Kleister gibt). In den frischen Pflanzen bietet natürlich die Cellulose die verschiedensten Grade der Consistenz dar, von der Lockerheit im jungen Spargel bis zur Zähigkeit der Leinenfaser und der Sprödigkeit der Chinabastzellen. Sie ist unlöslich in Weingeist, Aether, ätherischen und fetten Oelen.

In verdünnten Mineralsäuren ist sie erst nach längerem Kochen auflöslich. (Die in CuO,H^3N gelöst gewesene Cellulose wird rascher in kochender, verdünnter SO^3 gelöst, als Baumwolle, Charpie oder Papier. Schlossberger, Pelouze.) Cellulosegewebe, wie Baumwollenzeug oder Leinwand, längere Zeit mit verdünnten Mineralsäuren in Berührung, zerfallen bei'm Trocknen zu Staub, während wollene Zeuge widerstehen (Trennung der Wollenfasern von leinenen und baumwollenen Lumpen).

Kalte concentrirte Schwefelsäure löst die Cellulose farblos auf. Aus der frisch bereiteten Lösung scheidet sie sich bei'm Eingiessen derselben in kaltes Wasser als gallertartige Masse (structurlose Cellulose,

cellulose desagrégrée) wieder ab, unlöslich in Wasser und ohne Rotationsvermögen.

Bei längerem Aufbewahren der schwefelsauren Celluloselösung verliert dieselbe ihre Fällbarkeit durch Wasser, indem die Cellulose in eine zweite gallertartige Substanz, in die in Wasser lösliche Cellulose übergegangen ist, ebenfalls ohne Rotationsvermögen. Wird die schwefelsaure Lösung nun mit Wasser verdünnt und einige Zeit gekocht, so geht die lösliche Cellulose in Cellulodextrin, Cellulosegummi über, von weit geringerem Rotationsvermögen, als das auf ähnliche Weise aus Stärkemehl gebildete Amylodextrin. Durch weiteres Kochen entsteht aus dem Cellulodextrin durch Einwirkung der verdünnten Säure ein eigenthümlicher, gährungsfähiger Zucker, der Cellulosezucker (Béchamp).



$$C^{24}H^{20}O^{20} \text{ (Cellulose)} + 4HO = 2(C^{12}H^{12}O^{12}).$$

Die Löslichkeit von Baumwolle- und Leinenfäden in concentrirter Schwefelsäure lässt sich nach Böttger benutzen, um solche in halbwollenen Zeugen zu erkennen, da nach $^1/_4$stündiger Einwirkung der kalten HO,SO^3 die Cellulosefäden kleisterig geworden sind, während die Wollefäden noch unverändert sichtbar sind.

Nach Kind werden Baumwollenfäden durch kalte HO,SO^3 rascher gelöst, als Leinenfäden; baumwollhaltige Leinewand, $^1/_2$ bis 1 Minute lang in der starken Säure liegen gelassen, dann in Wasser getaucht und zuletzt mit Ammoniakflüssigkeit behandelt, zeigt nur noch die Leinenfäden, während die Baumwollfäden gelöst sind; bleiben noch solche ungelöst, so erscheinen sie nach kurzem Eintauchen durchsichtig, während die Leinenfäden undurchsichtig, weiss aussehen.

Nach Schleiden erkennt man unter dem Mikroskop die Baumwollenfäden als gedrehte, plattgedrückte, bandartige Röhren mit weitem Lumen, die Leinenfäden als steife Cylinder mit dunkler Axenlinie; (die Seidenfäden sind immer zu zweien aneinander geklebt und die Wollenfaser ist mit Schuppen bedeckt).

Baumwolle, mit weingeistiger Fuchsinlösung, dann mit H^3N behandelt, bleibt ungefärbt, Leinwand färbt sich hierbei rosa (Böttcher).

Nach Boussingault färbt sich die Faser von Phormium tenax (der neuseeländische Flachs) lebhaft roth, wenn sie 1 Minute lang in gesättigtes Chlorwasser, dann in überschüssiges H^3N getaucht wird; franz. Hanf färbt sich dabei schwächer, franz. Leinen noch schwächer roth, italienischer Hanf orangegelb und Baumwolle wird nur schwach gefärbt. (Diese Färbungen rühren von hartnäckig von der Cellulose zurückgehaltenen Beimengungen her.)

Die durch Chlor oder Chlorkalk gebleichten Cellulosegewebe halten Chlor zurück. Längere Einwirkung des Chlors macht die Fasern des Hanfs, des Flachses und der Baumwolle mürbe.

Rauchende Salzsäure löst Baumwolle auf; die Lösung besitzt kein Rotationsvermögen und wird durch Wasser gefällt.

Eine Chlorzinklösung von 1,80 spec. Gew. löst die Cellulose ohne Färbung und verwandelt dieselbe bei'm Kochen zuletzt in Zucker.

Vegetabilisches Pergament. Zu seiner Bereitung kann sowohl ZnCl, als auch concentrirte Schwefelsäure dienen. Nach Gaine taucht man ungeleimtes Papier aus Baumwolle oder Leinen einige Sekunden lang in ein auf 15° C. abgekühltes Gemisch aus 1 Volumen Wasser und 2 Volumen concentrirter Schwefelsäure und wäscht es dann rasch mit ammoniakalischem Wasser. Nach A. W. Hofmann besitzt das vegetabilische Pergament die Zusammensetzung der Cellulose (ist frei von Schwefelsäure und von Säure überhaupt) und ein Mittelglied zwischen Cellulose und Dextrin. Es besitzt die

5fache Cohäsion des Papiers, aus welchem es bereitet worden und $^{3}/_{4}$ der Cohäsion des animalischen Pergaments, übertrifft aber letzteres in der Widerstandsfähigkeit gegen Wasser und andere chemische Agentien.

Im Innern besitzt es noch Faserstructur, oberflächlich sind die Fasern durch aufgequellte Cellulose verklebt; deshalb ist es ausserordentlich schwer, auf Pergamentpapier Geschriebenes auszuradiren und durch andere Schriftzüge zu ersetzen. In Wasser quillt es zu einer weichen Masse auf, die Tage lang mit dem Wasser in Berührung bleiben, ja damit gekocht werden kann, ohne sich zu verändern; nach dem Trocknen erhält man das Pergamentpapier mit seinen ursprünglichen Eigenschaften wieder. Zu Diffusionsversuchen lässt es sich wie thierische Haut benutzen (A. W. Hofmann).

Baumwollengewebe, in Kali- oder Natronlauge von 1,34 spec. Gew. gelegt, nach $^{1}/_{2}$stündiger Berührung mit Weingeist von 0,825 spec. Gewicht gewaschen, schrumpft getrocknet um $^{1}/_{10}$ bis $^{1}/_{4}$ zusammen; es ist in die Verbindungen $KO,C^{24}H^{20}O^{20}$ und $NaO,C^{24}H^{20}O^{20}$ verwandelt, denen aber durch Wasser alles Alkali entzogen wird (Gladstone).

Durch Einkochen mit Kalilauge wird Cellulose in eine Substanz verwandelt, welche durch Jodlösung sich direct blau färbt (Schleiden) und mit Leichtigkeit durch verdünnte Säuren in Zucker übergeführt werden kann (Pelouze).

Schmelzendes Kalihydrat erzeugt aus Cellulose Ameisensäure, Ulminsäure und zuletzt Oxalsäure; im Destillate findet sich Holzgeist.

Bei'm Erhitzen für sich verkohlt die Cellulose, ohne zu schmelzen und verbrennt dann mit Flamme. Baumwollen- und Leinenzeuge werden unverbrennlich, wenn sie mit wässriger Lösung des wolframsauren Natrons, nebst etwas phosphorsaurem Natron getränkt, dann getrocknet werden (Oppenheim und Versmann).

Feuchte Leinenfaser, bei 25° bis 30° C. unter einer Glocke aufbewahrt, entwickelt reichlich Kohlensäuregas (Corenwinder).

Bei'm Keimen der Samen und bei Entwickelung der Pflanzen wird häufig die Cellulose vorhandener Zellen wieder löslich. Faulende Kartoffeln entwickeln nach Mitscherlich ein Ferment, durch welches die Cellulose in eine lösliche Substanz verwandelt wird (Zellenfäule).

Pasteur's Beobachtung der Auflösung älterer Hefenzellen durch jüngere unter Bildung von Alkohol und Kohlensäure siehe S. 101.

Leinwand verschluckt nach Walter Crum 70—100 Maas Ammoniakgas. Eine frischbereitete gesättigte Lösung von Kupferoxydhydrat in stärkster Aetzammoniakflüssigkeit löst bei gewöhnlicher Temperatur Cellulose (Baumwolle, Leinwand, Papier) völlig auf, wobei letztere vorher gallertartig wird. Salzsäure fällt daraus desorganisirte Cellulose als voluminösen, weissen Niederschlag (Schweitzer).

Salpetersaure Cellulose.

Syn.: Nitrocellulose. Cellulose nitrée. Schiessbaumwolle. Explodirende Baumwolle. Coton fulminant. Pyroxylin. Collodiumwolle. Étherzilin.

Formel $= C^{24}H^{16}O^{16},4NO^{5}$ bis $C^{24}H^{12}O^{12},8NO^{5} + 4HO$. Der Collodiumwolle gibt Béchamp die Formel $C^{24}H^{15}O^{15},5NO^{6} + 2HO = C^{24}H^{17}O^{17},5NO^{5}$.

Geschichtliches. Siehe S. 556.

Bildung. Durch Behandlung von gereinigter Baumwolle mit rauchender Salpetersäure (Otto), oder einem Gemisch aus concentrirter

Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure (Knop), oder einem frischbereiteten Gemenge von Kalisalpeter mit concentrirter Schwefelsäure (Gaudin und Millon) entsteht aus der Cellulose $C^{24}H^{20}O^{20}$ durch einfache Entziehung von Wasser (HO) und Ersetzung desselben durch wasserfreie Salpetersäure (NO^5) die den neutralen Aethern und Fetten entsprechende salpetersaure Cellulose.

Je nach der Beschaffenheit der Baumwolle, dem Mengenverhältnisse der einwirkenden Säuren, der Concentration derselben, Temperatur des Gemenges und Zeitdauer der Einwirkung entstehen salpetersäureärmere oder salpetersäurereichere Verbindungen, bald sind sie im alkoholhaltigen Aether löslich, bald unlöslich. So fanden für lufttrockenes Pyroxylin Fehling, Knauss und Roser die Formel $C^{24}H^{20}O^{20},4NO^5 = C^{24}H^{16}O^{16} + 4(HO,NO^5)$; Domonte und Ménard für die im alkoholhaltigen Aether unlösliche Cellulose quadrinitrique $C^{24}H^{16}O^{16},4NO^5$; Béchamp und Pelouze für die bei 40° bis 50° C. getrocknete, in Alkohol-Aether lösliche Cellulose pentanitrique $C^{24}H^{17}O^{17},5NO^5 = C^{24}H^{15}O^{15} + 5NO^5 + 2HO$; Hecker und Schmidt für eine bei 90°—100° C. getrocknete Schiessbaumwolle die Formel $C^{24}H^{16}O^{16},5NO^5 = C^{24}H^{15}O^{15},5NO^5 + HO$; Gladstone fand $C^{24}H^{15}O^{15},5NO^5$; Domonte, Ménard und Peligot für die in Alkohol-Aether lösliche Collodiumwolle, Gaudins Étherzilin $C^{24}H^{18}O^{18},6NO^5 = C^{24}H^{14}O^{14},6NO^5 + 4HO$; Walter Crum (der das Pyroxylin zuerst als eine NO^5-verbindung erkannte) fand $C^{24}H^{14}O^{14},6NO^5$; van Kerkhoff und Reuter für ein im Vacuum getrocknetes Pyroxylin $C^{24}H^{13}O^{13},6NO^5$ und Porret und Teschemacher die Formel $C^{24}H^{16}O^{16},8NO^5 = C^{24}H^{12}O^{12},8NO^5 + 4HO$.

Aus diesen Formeln ergibt sich, dass die Cellulose ein vielsäuriger Alkohol (alcool polyatomique) ist, gleich dem Glycerin und Mannit und die Collodiumwolle sammt Pyroxylin eine 4-, 5-, 6- bis 8fache salpetersaure Cellulose oder, wenn man lieber will, eine 2-, 3- bis 4fach-salpetersaure Cellulose $= C^{12}H^8O^8,2NO^5$ oder $C^{12}H^7O^7,3NO^5$ bis $C^{12}H^6O^6,4NO^5$.

Durch Behandlung des Pyroxylins mit reducirenden Mitteln, z. B. mit essigsaurem Eisenoxydul lässt sich demselben alle Salpetersäure entziehen nnd die Cellulose in ihrer ursprünglichen Form und Beschaffenheit wiederherstellen (Béchamp).

Aus 100 Theilen trockener Baumwolle erhielten die oben genannten Chemiker 150 bis 180 Theile, aus schwedischem Papier 162 bis 169 Theile Pyroxylin.

Bei kalter und nur kurze Zeit dauernder Einwirkung der Salpeterschwefelsäure auf die Baumwolle entsteht ein zwar verpuffendes, aber in alkoholischem Aether unlösliches Präparat (vierfach salpetersaure Cellulose $C^{24}H^{16}O^{16},4NO^5$); bei längerer (1 bis 24stündiger) Dauer der Einwirkung in der Wärme (höchstens bei 35° C.) entsteht lösliche Collodiumwolle (fünffach salpetersaure Cellulose $C^{24}H^{15}O^{15},5NO^4$).

Darstellung. Die gekrämpelte Baumwolle wird zuerst gereinigt, indem man sie mit einer verdünnten wässrigen Lösung von kohlensaurem Natron auskocht, mit Wasser auswäscht, hierauf mit verdünnter NO^5, dann abermals mit Wasser wäscht, ausdrückt, durch Zerzupfen auflockert und bei gelinder Wärme trocknet.

Um Schiessbaumwolle zu erhalten, nimmt man nach Knop auf 1 Theil concentrirte Schwefelsäure 1 Theil und mehr rauchende Salpetersäure, nach Pelouze gleiche Maasse beider Säuren, nach W. Crum auf 1 Maass HO,SO^3 drei Maasse HO,NO^5.

Nach Schönbein mengt man 3 Maass HO,SO^3 von 1,85 spec. Gew. mit 1 Maass Salpetersäure von 1,45 bis 1,50 spec. Gew., erkaltet auf 15° bis 10° C., taucht die trockene, gereinigte Baumwolle hinein und tränkt sie durch Umrühren und Zertheilen gehörig mit der Säure.

Dann entfernt man die meiste Säure durch Ausdrücken der Baumwolle mit dem Pistill, lässt eine Stunde lang stehen, wäscht das Präparat mit Wasser und trocknet es bei 65° C.

Pharmacopöa borussica ed. VII. lässt zur Bereitung von Collodium 1 Theil Baumwolle entweder mit 7 Theilen Salpetersäure von 1,420 und 8 Theilen Schwefelsäure von 1,833 spec. Gew., oder mit 8 Theilen Salpetersäure von nur 1,382 bis 1,390 spec. Gew. und 20 Theilen Schwefelsäure von 1,833 spec. Gew. bei gewöhnlicher Temperatur 12—24 Stunden behandeln, mit Wasser sorgfältigst waschen, dann trocknen.

1 Theil des Präparats wird mit 18 Theilen Aether von 0,728 spec. Gew. und 3 Theilen Weingeist von 0,830 spec. Gew. übergossen, worin es zu einer syrupdicken Flüssigkeit sich lösen muss.

Eine lösliche Collodiumwolle erhält man auch nach folgender Vorschrift:

1 Theil Baumwolle wird mit warmem Wasser ausgewaschen, erst zwischen den Händen, dann zwischen Papier gepresst, dann an der Luft getrocknet, in einer Porzellanschale mit einem Gemenge aus 16 Gewichtstheilen reinen, gepulverten, getrockneten Kalisalpeter und 24 Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure von 1,84 spec. Gewicht zusammengerieben, wobei die Temperatur des Gemenges zu Anfang höchstens 35° C. besitzen darf. Mit einer Glastafel bedeckt, bleibt die Masse wenigstens 2 Stunden lang in einem Zimmer von mittler Temperatur stehen. Dann wird sie in ein Gefäss mit vielem Wasser ausgeschüttet, die Baumwolle ausgedrückt, so lange mit öfters erneuertem Wasser gewaschen, bis sie keine saure Reaction mehr zeigt, erst zwischen den Händen, dann zwischen Papier gepresst, bis sie keine Feuchtigkeit mehr an dasselbe abgibt und zuletzt an der Luft getrocknet.

Die hannövrische Pharm. (1861) hat eine ähnliche Vorschrift; sie lässt nämlich 10 Unzen Kali nitricum crudum pulveratum et optime exsiccatum und 15 Unzen englischer Schwefelsäure von 1,84 spec. Gew. auf 1 Unze Gossypium depuratum ¼ bis ½ Stunde lang einwirken und dafür Sorge tragen, dass das Gemisch sich nicht zu sehr erhitze und sich keine rothen Dämpfe von NO^4 entwickeln, welches durch Niederdrücken der Partien Baumwolle, an welchen sich die Entwickelung zeigt, so wie ausserdem im Sommer durch Einstellen des Gefässes in kaltes Wasser zu verhindern ist. Das Collodium lässt sie aus je einem

Theile Gossypium fulminans und Spirit. vini rectificatissimi und 15 Th. Aether bereiten.

Eigenschaften der salpetersauren Cellulose. Aus Baumwolle bereitet, gleicht sie dieser dem äusseren Ansehen nach völlig, fühlt sich aber etwas härter an als diese; sie ist farblos, ohne Geruch und Geschmack, neutral gegen feuchtes, blaues Lacmuspapier, unlöslich in Wasser, Weingeist, reinem Aether, Chloroform, Eisessig und Terpenthinöl; löslich in weingeisthaltigem Aether (wenigstens die gute Collodiumwolle), in Essigäther und in Aceton; unlöslich in Kupferoxydammoniak. Concentrirte Schwefelsäure nebst Jodlösung färben sie nicht blau.

Sie löst sich in concentrirter HO,SO^3 von 1,5—1,7. Mit einer Mischung aus gleichen Aequivalenten HO,SO^3 und HO übergossen, 24 Stunden stehen gelassen, darauf mit Wasser verdünnt und destillirt, erhält man reichlich NO^5 im Destillate (Béchamp).

Mit concentrirter Schwefelsäure und metallischem Hg übergossen, entwickelt das Pyroxylin seinen ganzen N-gehalt in Form von NO^2-gas (W. Crum). Heisse Salzsäure löst das Pyroxylin unter Zersetzung auf.

Concentrirte Salpetersäure löst dasselbe bei 80° bis 90° C. auf und HO,SO^3 fällt daraus weisse Flocken von salpetersaurer Cellulose.

Bei Einwirkung von Ammoniakgas auf Collodium wird der darin gelösten fünffach salpetersauren Cellulose 1 Aequivalent NO^5 entzogen; die so gebildete vierfach salpetersaure Cellulose $= C^{24}H^{16}O^{16},4NO^5 + HO$ löst sich in warmer Kalilauge auf; Säuren scheiden aus dieser Lösung dreifach salpetersaure Cellulose $= C^{24}H^{17}O^{17},3NO^5$ ab, löslich in Essigsäure.

Bei Einwirkung von concentrirter wässriger FeCl-lösung auf 3-, 4- und 5fach salpetersaure Cellulose entweicht NO^2-gas und es hinterbleibt regenerirte Cellulose.

Kali- und Natronlauge lösen in der Wärme die Schiessbaumwolle rasch auf; die Lösung enthält Salpeter und Zucker, der durch Einwirkung des freien Alkali's sich bräunt und in Apoglycinsäure verwandelt wird.

Bei längerem Aufbewahren verliert die Schiessbaumwolle zuweilen ihren Stickstoffgehalt unter Entwickelung rother Dämpfe, zerfällt zu Pulver oder zerfliesst zu einem Gummi, welchem Oxalsäure, zuweilen auch Ameisensäure beigemengt ist.

Die Schiessbaumwolle, auf einem Ambos mit dem Hammer geschlagen, detonirt wie Knallquecksilber. In Berührung mit glimmenden Körpern wird sie entzündet und brennt blitzschnell ab, wie Schiesspulver.

Bei'm Erwärmen für sich entzündet sie sich nach Umständen erst über 230° C., mitunter schon bei 150° C., ja zuweilen bei 30° bis herab auf 25° C. Man berichtet von Entzündungen und Explosionen, die bei'm Aufbewahren der Schiessbaumwolle durch eine spontane Zersetzung derselben bei gewöhnlicher Temperatur stattgefunden haben.

Nach Schmidt und Hecker gibt 1 Gramm Pyroxylin bei seiner Verpuffung 588 CC. Gas bei 0° C. und 0,760 M. Druck, welches aus C^2O^4, C^2O^2, NO^2, N, Kohlenwasserstoff und Wasserstoffgas, mit kleinen Mengen von H^3N und C^2N besteht.

Collodium. Die Löslichkeit der salpetersauren Cellulose in alkoholhaltigem Aether beobachteten zuerst Bigelow, Flores Domonte und Ménard.

Das Collodium ist eine gelblichweisse, klare, syrupdicke Flüssigkeit von neutraler Reaction. Auf trockne Flächen gebracht,

verdunstet ihr Lösungsmittel leicht und hinterlässt die salpetersaure Cellulose als eine festhaftende, durchsichtige, für Wasser undurchdringliche Haut. Diese ist unlöslich in CuO,H^3N und entzündlich.

Um das Collodium als geschmeidigeres Deckmittel zu erhalten, fügt man einer Unze desselben 4 bis 6 Tropfen Ricinus- oder Mandelöl hinzu. Collodium corrosivum oder C. causticum Ph. hannovr. ist eine Lösung von ½ Drachme HgCl in 1 Unze Collodium.

Collodium cantharidatum bereitet man nach Bretschneider durch Mischen gleicher Volumina Aether cantharidat. und Collodium und offenes Hinstellen der Mischung, bis der überschüssige Aether verdunstet ist.

Ueber Baumwolle, Flachsfaser, Papierfabrikation sind technische Werke nachzulesen; über Papier z. B. Fr. G. Wieck's Bilder aus der Gewerbekunst.

Als Stellvertreter des Flachses und Hanfs sind in neuerer Zeit eingeführt worden:

I. Stengelfasern:

1. von Urtica (Boehmeria) nivea und heterophylla, sogenanntes Grasleinen, chinesisches Gras, Tschuma;
2. von Urtica dioica, Nesselbast, Nesseltuch;
3. von Urtica (Boehmeria) utilis, Raméehanf, von den Inseln des indischen Archipels;
4. von Urtica (Rhea) tenacissima, Rheahanf, aus Ostindien;
5. von Crotalaria juncea, Sunnhanf, aus Ostindien;
6. von Hibiscus cannabinus, Bombayhanf;
7. von Corchorus capsularis, olitorius, siliquosus, textilis, der ostindischen Gemüselinde, Jutehanf, Dschutfaser.

II. Blattfasern:

1. von Phormium tenax, neuseeländischer Flachs;
2. von Agave americana, foetida, vivipara, aus Ost- und Westindien, Mexico, und Peru, Aloëhanf;
3. von Bromelia Ananas, aus Westindien, Central- und Südamerika;
4. von Musa paradisiaca, textilis und troglodytorum aus Ostindien, Manillahanf; gelblichweisse bis bräunlichgelbe Fasern von 1,3 bis 2,2 Meter Länge und
5. von Attalia funifera, einer brasilianischen Palme, Piassavahanf.

III. Fasern aus Fruchthüllen; hierher die Faser von der Schale der Cocosnuss, von Cocos nucifera, in Südasien und den Sundainseln.

Das vegetabilische Elfenbein, die Verdickungssubstanz des hornartigen Albumens der Samen von Phytelephas macrocarpa, hat nach von Baumhauer die Formel $2(C^{24}H^{20}O^{20}) + HO$, löst sich in kalter HO,SO^3 und wird daraus durch Wasser gefällt.

Lignin (Franz Schulze).

Syn.: Holzstoff, incrustirende Substanz der Holzzellen, Sclérogène (Payen), Xylogen (H. Schacht).

Formel noch nicht sicher festgestellt. Fr. Schulze betrachtet die von ihren in Wasser, Weingeist, Aether, verdünnten Säuren und verdünnten Alkalien löslichen Bestandtheilen befreite Holzsubstanz noch als ein Gemisch aus Cellulose und Lignin; durch Maceration dieses Gemenges mit 12 Th. Salpetersäure von 1,160 spec. Gew. und 1,8 Th. KO,ClO^5, 14 Tage lang bei 15° C., wird das Lignin gelöst und die Cellulose bleibt ungelöst (nach Ritter chlorhaltig) zurück. Indem F. Schulze den Gehalt der Hölzer an Lignin zu 50 Procent setzt, berechnet er für dasselbe die Formel $C^{38}H^{24}O^{20}$ (Chem. Centralblatt 1857, S. 321).

Nach Payen häuft sich das Sclérogène in den steinigen Concretionen der Birnen und hat mechanisch und chemisch möglichst gereinigt die Formel $C^{70}H^{48}O^{40}$.

Nach von Baumhauer besitzt die mit Aether, Weingeist, siedendem Wasser und kalter, starker Kalilauge ausgezogene, darin unlösliche Substanz der harten Schalen von Cocos lapidea, C. nucifera, der Pfirsichkerne, und der Wallnüsse die Formel $C^{20}H^{14}O^{12}$.

Man kann Schulze's Formel in $C^{36}H^{24}O^{20}$, Payen's Formel in $C^{72}H^{48}O^{40}$ und die Baumhauer'sche Formel in $C^{18}H^{12}O^{10} + C^2H^2O^2$ umwandeln, in denen dann 1-, 2- bis 4mal $C^{18}H^{12}O^{10}$ als eigentliches Lignin vorkommt. Da die Gerbsäure nach Berzelius $= C^{18}H^8O^{12}$, so kann das Lignin durch Reduction aus der Gerbsäure entstehen und die Quellsäure $C^{18}H^{12}O^{14}$ durch Oxydation aus dem Lignin (H. Ludwig).

Vorkommen und Eigenschaften. Das Xylogen findet sich in der primären Zellwand und in den Verdickungsschichten aller verholzten Zellen abgelagert und bewirkt die Starrheit der Zellwand. Es hindert die Reaction des Jods und der HO,SO^3 auf die Cellulose, löst sich nicht oder nur schwierig in HO,SO^3, aber leicht und vollständig in Kalilauge und wird weder durch Jod nebst HO,SO^3, noch durch Jod + ZnCl gebläut (H. Schacht).

Das Holz enthält ausser Gewebsbestandtheilen (Cellulose, Paracellulose, Fibrose, Vasculose, Pectose und Lignin) auch noch mannigfache Saftbestandtheile, so namentlich Gerbsäuren, Farbstoffe, Eiweisskörper (etwa 1 Proc. N des Holzes entsprechend), Gummi, Zucker, Stärkemehl (nur im Herbst und Winter), ätherisches Oel, Harze und Aschenbestandtheile (Tannenholz gibt 1 Procent, Eichenholz 2,5 Procent Asche). Die Elementarzusammensetzung der deutschen Brennhölzer ist nach Petersen und Schödler im Mittel C = 50, H = 6,25, O = 42,75 und N = 1 Procent.

Der Wassergehalt der ausgewachsenen Brennhölzer im frischgefällten Zustande schwankt nach Schübler zwischen 20 und 50 Procent. Er beträgt nach Boussingault im Mittel 40 Procent; 10 Monat lang abgelagertes Holz enthält noch 20 Procent Wasser.

Völlig ausgetrocknetes Holz absorbirt aus der Luft ziemlich rasch wieder 10 Procent Wasser (Marcus Bull).

Spec. Gew. des luft- und wasserfreien Holzes nach Rumford: 1,46 Ahorn und Tanne; 1,485 Birke, Linde, Pappel; 1,53 Buche und Eiche.

Die spec. Gew. des wasserreichen, lufthaltigen, frischgefällten Holzes liegen nach Schübler zwischen 0,72 (Saalweide) und 1,075 (Traubeneiche).

Spec. Gew. der lufttrocknen (wasserärmeren, dafür aber luftreicheren) Hölzer, nach Schübler.

0,37 bis 0,49: Pappel, Espe, Linde, Rothtanne, Lärche, weisse Weide;
0,50 bis 0,59: Erle, Ulme, Saalweide, Kiefer, Edeltanne, Rosskastanie, Mehlbeere, Rothbuche;
0,63 bis 0,77: Birke, Vogelbeerbaum, Esche, Ahorn, Stiel- und Traubeneiche und Hainbuche.

Das auf Bergen, auf trocknem Standort und geschlossen erwachsene Holz ist dichter, als das in der Ebene, auf nassem Boden und vereinzelt erwachsene (Schübler). Durch Flössen vermindert sich Volumen und spec. Gew. des Holzes (Werneck).

Spec. Gewichte einiger medicinisch und technisch wichtigen Hölzer: Buchsbaumholz, brasilianisches 1,320 bis 1,031, holländisches 1,028, französisches 0,912. Guajacholz 1,333, Brasilienholz 1,031, Fernambuc 1,014, Sassafras 0,482.

Ueber Holzconservirung vergleiche J. A. Stöckhart in R. Wagner's techn.-chem. Jahresb. f. 1857. Zur Zerstörung des Bauholzes tragen die stickstoffhaltigen Substanzen desselben bei, indem sie als Fermente auf die Zellsubstanz wirken. Feuchte Wärme, bei stagnirender Luft begünstigt das Stockigwerden und die Vermoderung des Holzes. Unter den Pilzen, welche sich auf Kosten der Eiweissstoffe des Holzes vermehren und eine rasche Zerstörung des Holzes bewirken, sind zu nennen Merulius vastator (der Holzschwamm), Boletus lacrymans und Xylostroma giganteum. Die Insekten sind gewaltige Holzverderber. Zum Schutze gegen Feuchtigkeit dienen Firnisse, Lacke, Theer; als conservirende Mittel: Kreosot, Holzessig, holzessigsaures Eisenoxyd, Eisenvitriol, arsenige Säure, Quecksilbersublimat.

Bouchérie benutzt die endosmotische Kraft der lebenden Holzzelle zur Aufsaugung der conservirenden Flüssigkeiten.

Die Heitzkraft des Kohlenstoffs = 7815 Wärmeeinheiten gesetzt, ist die des künstlich getrockneten Holzes = 3500 und die der lufttrocknen Hölzer (mit 20 Procent Wasser) 2600 Wärmeeinheiten (Péclet).

1 Pfund gutes und gesundes, an der Luft wohlgetrocknetes Brennholz liefert bei seiner Verbrennung soviel Wärme, dass dadurch 3000 Pfund Wasser um 1° C., oder 2400 Pfund Wasser um 1° Réaumur erwärmt werden können. Unter gewöhnlichen Umständen geht aber von dieser Wärme wenigstens $^1/_3$ verloren und nur $^2/_3$ derselben kommen zur Verwerthung (Parrington und Wagemann).

Durch 1 Pfund gutes, lufttrocknes, tannenes oder buchenes Holz, wenn es unter günstigen Bedingungen und mit Vermeidung jedes unnützen Verlustes verbrannt wird, können 80,000 par. Cubicfuss atmosphärische Luft um 1° C. erwärmt werden.

Bei Verkohlung des trocknen Holzes in verschlossenen Cylindern erhält man nach Boussingault 28—30 Procent Kohlen, 28—30 Procent saures essigsäurehaltiges Wasser, 7—10 Procent Theer und 30—37 Procent Dämpfe und Gase (vergl. Bd. II. S. 199 und Bd. III. S. 75). Bei der gewöhnlichen Holzverkohlung in Meilern und Haufen erhält man aus dem lufttrocknen Holze nur 15—18 Procent Kohle.

Die Intercellularsubstanz, der Stoff, welcher die Pflanzenzellen untereinander verbindet, verhält sich nach H. Schacht dem Xylogen ähnlich gegen HO,SO^3 und J, ZnCl und J und gegen Kalilauge. Meistens ist sie unlöslich in Wasser; die der Algen, Flechten und Pilze ist in siedendem Wasser löslich (siehe S. 572, Flechtengallerte).

Die Cuticularsubstanz (Cuticulose, das Cutin) bildet die eigentliche Cuticula und die Cuticularschichten der äusseren Wand der Oberhautzellen; sie

ist mit der Intercellularsubstanz verwandt und wird nicht durch Jod gebläut, weder allein, noch mit HO,SO^3 oder ZnCl zusammen (H. Schacht).

Frémy isolirte die Cuticulose aus Blättern, Blumenblättern und Früchten, indem er z. B. die abgezogene Oberhaut von Lilienblättern mit verdünnter HCl kochte und den Rückstand mit CuO,H^3N digerirte, wo die Cuticulose ungelöst hinterblieb, während die Cellulose sich löste.

Eigenschaften. Farblose Membranen, ohne zellige Anordnung, nur porös. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Empirische Formel $C^{40}H^{36}O^6$. Kochende Kalilauge löst sie rasch; bei'm Ansäuren scheidet sich eine ölige Säure ab. Salpetersäure oxydirt die Cuticulose zu Korksäure. Bei der trocknen Destillation liefert sie wirkliche Fettsäuren (Frémy).

Die Korksubstanz (Mitscherlich), das Suberin (Chevreul, Boussingault), der Hauptbestandtheil des Korks, ist wahrscheinlich stickstofffrei.

Döpping fand zwar auf C = 67,8, H = 8,7 und O = 21,2 noch 2,3 Procent N, der letztere gehört jedoch schwer zu trennenden Beimengungen an.

Die Korksubstanz ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, HCl und concentrirter HO,SO^3; sie löst sich in Kalilauge. Von Chlor wird sie zu einer schmierigen Masse zerfressen. Mit Salpetersäure behandelt, liefert der Kork eine zähe harzige Masse (Korkcerinsäure), Korksäure und Oxalsäure; die im Kork vorhandene, noch nicht 1 Procent betragende Cellulose bleibt hierbei ungelöst zurück. Die Korkeichenwälder Andalusiens und Cataloniens liefern den vorzüglichsten Kork in Europa.

Apiin = $C^{48}H^{28}O^{26}$ (von Planta und Wallace).

Entdeckt 1845 von Braconnot. Findet sich in den Blättern von Apium Petroselinum (der Petersilie). Zu seiner Gewinnung kocht man die frisch zerquetschte Petersilie mit Wasser, filtrirt die Abkochung siedend heiss und erhält bei'm Erkalten des Filtrats eine Gallerte, die mit kaltem Wasser gewaschen, dann getrocknet ein gelblich-weisses Pulver liefert, das durch Behandlung mit Weingeist und Aether gereinigt wird.

Eigenschaften. Amorphes, weisses Pulver, ohne Geruch und Geschmack, in 8500 Theilen kalten, leicht in siedendem Wasser löslich. Die heiss bereitete Lösung von 1 Theil Apiin in 1500 Theilen Wasser gelatinirt noch bei'm Abkühlen. Löslich in 400 Theilen kalten, leichter in heissem Weingeist, unlöslich in Aether. Schmilzt bei 180° C. und erstarrt bei'm Abkühlen glasig. Ueber 200° C. erhitzt, wird es zersetzt. Alkalien lösen Apiin mit orangerother Farbe.

Eisenvitriol färbt noch sehr verdünnte Apiinlösungen blutroth.

In weingeistiger Apiinlösung bewirkt weingeistige Bleizuckerlösung einen gelben Niederschlag. Mit verdünnter SO^3 gekocht, gibt das Apiin eine süsse, nicht gährungsfähige Substanz, welche Cu^2O^2 zu Cu^2O reducirt; zugleich bilden sich weisse Flocken = $C^{48}H^{20}O^{18}$, schwer löslich in siedendem Wasser. Durch längeres Kochen mit Wasser verliert Apiin seine Fähigkeit zu gelatiniren.

Salpetersäure oxydirt das Apiin zu C^2O^4, Ameisensäure und Essigsäure. In concentrirter Schwefelsäure gelöst, dann mit Wasser wieder abgeschieden, geht es in einen gelben flockigen Körper = $C^{48}H^{24}O^{22}$ über.

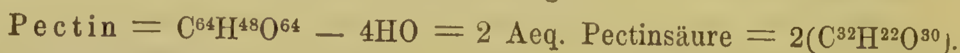
Pectose, Pectin und Pectinsäuren.

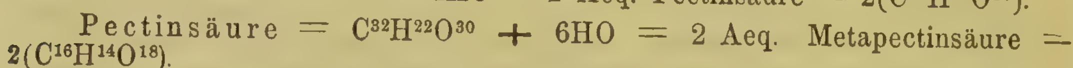
Geschichtliches. In den Tamarinden beobachtete zuerst Vauquelin 1790 die Pflanzengallerte (Gelée végétale). Braconnot (1824),

Chodnew, Figuier und Poumarède, Rochleder, vor allem aber Frémy erweiterten die Kenntniss dieser in fleischigen Früchten und Wurzeln vorkommenden amorphen Gallertsubstanzen.

Pectose. Die Muttersubstanz der übrigen Pectinstoffe. Sie findet sich neben Cellulose in dem mit Wasser, Weingeist und Aether ausgezogenen Fleische unreifer Aepfel, Birnen, Stachelbeeren etc., sowie der Rüben und anderer fleischiger Wurzeln. Kocht man solches erschöpftes Gewebe mit reinem Wasser, so geht nichts davon in Lösung, eben so wenig bei Behandlung desselben mit kalter Salzsäure. Wird es aber mit schwach saurem Wasser nur einige Minuten lang gekocht, so geht reichlich Pectin in Lösung, entstanden durch Umwandlung der im Fruchtfleische neben Cellulose vorhandenen, für sich unlöslichen Pectose. Beim Kochen des Fruchtbreies mit seinem natürlichen sauren Safte geht dieselbe Ueberführung der unlöslichen Pectose in lösliches Pectin vor sich. Wirken Kali-, Natron- oder Ammoniakflüssigkeit auf die Pectose des Frucht- und Wurzelfleisches, so wird dieselbe in Pectinsäure übergeführt, welche sich in der alkalischen Flüssigkeit löst und durch Säuren daraus als Gallertflocken gefällt werden kann. Dient Kalkmilch zum Auskochen des Fruchtmarks, so entsteht aus der Pectose Metapectinsäure. Im Aepfelmark findet sich neben Pectose ein fermentartig wirkender Stoff, die Pectase, welche auf Pectinlösungen umändernd einwirkt und daraus gallertartige Pectosinsäure bildet. Im Rüben- und Möhrensaft ist ein solcher fermentartig wirkender Körper in Auflösung vorhanden.

Die Zusammensetzung der Pectose ist noch nicht ermittelt. Die daraus entstehenden Pectinstoffe bilden sich aus einander durch Abgabe oder Aufnahme von Wasser nach folgenden Gleichungen:

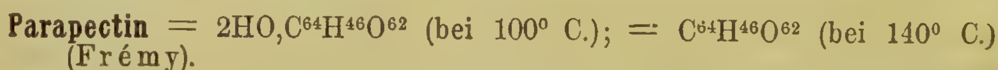

Pectin $= C^{64}H^{48}O^{64} - 4HO = 2$ Aeq. Pectinsäure $= 2(C^{32}H^{22}O^{30})$.


Pectinsäure $= C^{32}H^{22}O^{30} + 6HO = 2$ Aeq. Metapectinsäure $= 2(C^{16}H^{14}O^{18})$.

Pectose, Pectin und Parapectin sind neutral, die übrigen Pectinstoffe sind Säuren; alle sind farblos, amorph, unter Umständen gallertartig, schleimig, ohne Rotationsvermögen. Alle werden in der Hitze zerstört.


Pectin $= C^{64}H^{48}O^{64}$ (Frémy).

Findet sich fertig gebildet im Safte reifer Aepfel und Birnen; Weingeist fällt es daraus als schleimige Fäden.. Seine Bildung aus Pectose unreifer Früchte wurde eben angegeben. Es löst sich in kaltem Wasser zu schleimiger Flüssigkeit, die durch Bleiessig weiss gefällt wird, nicht durch Bleizucker, ebenso wenig durch BaCl, auch nicht durch Gerbsäure. Das Pectin reagirt neutral und ist ohne Geschmack.


Parapectin $= 2HO,C^{64}H^{46}O^{62}$ (bei 100° C.); $= C^{64}H^{46}O^{62}$ (bei 140° C.) (Frémy).

Entsteht bei'm Kochen des Pectins mit Wasser und findet sich neben Pectin im Safte reifer Aepfel und Birnen fertig gebildet. Dem Pectin gleichend, aber sowohl durch Bleiessig, als durch Bleizucker fällbar. Der Niederschlag $= 2PbO, C^{64}H^{46}O^{62}$. Wird nicht durch BaCl gefällt.

Die Pectinsubstanz aus den Früchten von Syringa vulgaris, durch Auskochen mit Wasser und Fällung mit Bleizucker etc. von Payr und Rochleder erhalten, ist ebenfalls $= C^{64}H^{46}O^{62}$. Wird diese farblose Gallerte mehre Stunden lang mit HCl-haltigem Wasser erhitzt, so scheidet sich ein weisses Pulver ab, das bei 100° C. getrocknet die Formel $C^{64}H^{50}O^{66}$ zeigt. Eine Pectinsubstanz aus den Früchten von Gardenia grandiflora (chinesischen Gelbschoten) hat die Formel $C^{64}H^{47}O^{63}$ (L. Mayer und Rochleder).

Pectinige Säure oder Metapectin = $2HO,C^{64}H^{46}O^{62}$ (Frémy).

Entsteht bei Einwirkung verdünnter Säuren in der Wärme auf Parapectin. Leicht löslich in Wasser, zu Lacmus röthender Flüssigkeit; fällbar durch Weingeist, Bleizucker (zu $2PbO,C^{64}H^{46}O^{62}$), Bleiessig und Chlorbaryum, durch letzteres zu $2BaO,C^{64}H^{46}O^{62}$.

Pectosinsäure = $4HO,C^{64}H^{42}O^{58}$ (Frémy).

Bildet sich bei'm Zusammentreffen von Pectase mit Pectin. So verwandelt sich z. B. der concentrirte, pectinhaltige Saft reifer Aepfel, wenn ihm Aepfelmark (worin Pectase vorhanden ist) zugefügt wird, bei 30° C. nach einiger Zeit in eine Gallerte von ausgeschiedener Pectosinsäure. Auch bei Einwirkung verdünnter, reiner oder kohlensaurer Alkalien auf Pectinlösung entsteht zuerst Pectosinsäure, die später in Pectinsäure übergeht. Die Pectosinsäure löst sich in heissem Wasser zu sauer reagirender Flüssigkeit, die bei'm Erkalten zu Gallerte erstarrt, da die Pectosinsäure in kaltem Wasser kaum löslich ist. Pectosinsaurer Baryt = $4BaO,C^{64}H^{42}O^{58}$.

Pectinsäure = $2HO,C^{32}H^{20}O^{28}$ (Frémy). Aeq. = 454.

Sie entsteht, wenn Pectose, Pectin, Parapectin, Metapectin oder Pectosinsäure mit wässrigen reinen oder kohlensauren Alkalien oder mit CaO- oder BaO-Wasser gekocht werden; bei'm Ansäuern mit HCl wird die Pectinsäure als Gallertflocken gefällt. Ferner erhält man sie, wenn ausgepresstes Aepfel- und Rübenmark mit wässrigem NaO,CO^2 gekocht und der klare Auszug mit HCl angesäuert wird; hierbei entsteht aus der Pectose des organischen Gewebes Pectinsäure. Die frisch gefällte Gallerte derselben trocknet zu einer amorphen, weissen Masse von saurer Reaction ein. Kaum löslich in kaltem, nur wenig löslich in heissem Wasser; längere Zeit gekocht, geht sie in die in Wasser leicht lösliche Parapectinsäure über. Mit kaltem Wasser hingestellt, wird sie in die lösliche Metapectinsäure verwandelt. Die Pectinsäure ist unlöslich in Alkohol und Aether.

Mit NO^5 behandelt, liefert sie Schleimsäure, Oxalsäure und C^2O^4.

Bei 120° C. wird sie gelb, bei 150° C. schwärzt sie sich, bei 200° C. entwickelt sie C^2O^4 und HO und hinterlässt Pyropectinsäure.

Die pectinsauren Alkalien sind in Wasser löslich; alle übrigen Basen geben mit Pectinsäure in Wasser unlösliche Gallerten (Frémy).

Pectinsaurer Kalk, nach Chodnew = $2CaO,C^{28}H^{20}O^{26}$.

Pectinsaures Bleioxyd, nach Frémy = $2PbO,C^{32}H^{20}O^{28}$.

Parapectinsäure = $(2HO,C^{24}H^{15}O^{21}) + 2HO$.

Entsteht bei'm Kochen der Pectinsäure mit Wasser; aus der entstandenen Lösung wird sie durch BaO-Wasser und Bleizucker gefällt. Der Bleioxydniederschlag = $2PbO,C^{24}H^{15}O^{21}$. Die Parapectinsäure reagirt stark sauer.

Metapectinsäure = $4HO,C^{16}H^{10}O^{14}$ (Acide metapectique, acide cellulique).

Sie findet sich in teigigen Birnen, an Alkali gebunden, im Rübensyrup, im rohen Zuckersyrup. Sie entsteht bei längerer Einwirkung von Säuren und Alkalien auf Pectin, Parapectin und Pectinsäure; bei'm Aufbewahren von Pectinlösungen oder der Gallerte von Pectinsäure.

Sie ist leicht löslich in Wasser und schmeckt und reagirt stark sauer. Ihre alkalisch gemachte Lösung reducirt Cu^2O^2 zu Cu^2O. Die Metapectinsäure ist der alkoholischen Gährung nicht fähig. Bleiessig fällt aus ihrer Lösung $4PbO,C^{16}H^{10}O^{14}$ bis $6PbO,C^{16}H^{10}O^{14}$.

Die Kenntniss der Pectinsubstanzen ist dem Pharmaceuten nützlich bei Bereitung der Fruchtsäfte (z. B. des Syr. Rubi Idäi, Ribium, Cerasor. etc.). Hier ist eine gelinde Gährung durch mehrtägiges Stehenlassen der zerquetschten Himbeeren etc. von den Pharmacopöen vorgeschrieben, um die Pectinsubstanzen so zu verändern, dass sie sich dem Auspressen des Saftes nicht mehr hindernd entgegenstellen und den fertigen Saft nicht mehr gallertartig machen.

Traganthin.

Syn.: Adraganthin, Traganthstoff, Bassorin.

Formel $C^{24}H^{20}O^{20}$ (C. Schmidt); $C^{48}H^{38}O^{38}$ (Mulder).

Geschichtliches. Zuerst durch Vauquelin vom Gummi unterschieden.

Vorkommen. Im Traganth (von Astragalus creticus, gummifer, strobiliferus, verus u. a. Arten von Astragalus in Griechenland, Kleinasien, Armenien und Persien); im Gummi Bassora (von Acacia leucophlaea), Gummi Kutera (von Cochlospermum Gossypium), Gummi Simarubae, Salep, in Strilack's Nurtoak oder Rad. Corniola (von Asphodelus Kotschy), in Exidia Auricula Judae u. s. w.

Bildung. Nach Hugo von Mohl's umfassenden Untersuchungen bildet sich der Traganth durch Umwandlung der Mark- und Markstrahl-Zellen der Astragalusstämmchen in eine gelatinöse Masse, die mit kaltem Wasser zusammentreffend auf das mehrehundertfache der ursprünglichen Zellengrösse aufschwillt.

Diese Rückbildung der Zellen zu Gallerte schreitet von Aussen nach Innen fort. Man findet im Traganth des Handels theils aufquellende Zellmembranen (eben das Traganthin), theils unveränderte Cellulose, theils Stärkekörnchen; diese letzteren allein werden durch Jodwasser gebläut.

Handelssorten des Traganths: Morea-, persischer-, Smyrna- und syrischer Traganth. Nach der Form: wurmförmiger und Blätter-Traganth. Der weisse Blätter-Traganth ist der beste; er verliert, bei 100° C. getrocknet, 16 Procent Wasser, gibt an Weingeist 1,5 Procent eines lacmusröthenden, bitteren Stoffes (keinen Zucker) ab und schwillt mit kaltem Wasser zu Gallerte auf. Die feineren Traganthsorten enthalten weniger Stärkemehl, als die ordinairen gelben und braunen Sorten (sog. Traganton).

Darstellung des Traganthins. Möglichst amylumfreie, weisseste Stückchen Traganth werden mit kaltem Wasser, dann mit Weingeist und Aether von den darin löslichen Theilen befreit; das Traganthin bleibt ungelöst.

Eigenschaften Farblose, halbdurchsichtige, amorphe, hornartige, schwer zerreibliche Masse, ohne Geruch und Geschmack, luftbeständig, unlöslich in kaltem und kochendem Wasser, aber schon in kaltem Wasser zu Gallerte aufquellend. Traganth, mit 1000 Theilen kalten Wasser eingeweicht, die aufgequellte Gallertmasse von dem wässrigen Auszuge durch Decanthiren getrennt, darauf wieder mit vielem Wasser durchgerührt, gibt eine so dünnflüssige Mischung, dass sie als zähe Flüssigkeit durchs Filter geht, wobei jeder Tropfen bei'm Herabfallen einen Faden bildet (Berzelius).

Die mit Wasser verdünnte Traganthgallerte wird gefällt: durch Weingeist, SnCl, salpeters. Hg^2O und HgO,NO^5.

Mit wässrigen Alkalien gekocht, liefert der Traganth ein lösliches Gummi, welches vom arabischen Gummi durch seine Fällbarkeit durch Bleizucker sich unterscheidet (Frémy).

In kaltem Wasser aufgequellter Traganth wird bei längerem Erwärmen mit verdünnter SO^3,HCl oder Oxalsäure dünnflüssig und zuletzt bis auf wenige Flocken gelöst. Weingeist fällt aus der Lösung weisses Gummi (worin 44,3 Procent C, 6,25 Procent H und 49,5 Procent O), während Traubenzucker gelöst bleibt (C. Schmidt).

Mit NO^5 gekocht, liefert der Traganth Zuckersäure, Schleimsäure und Oxalsäure.

Wässriger Traganthschleim nimmt bei'm Aufbewahren einen Geruch nach Buttersäure und altem Kleister an.

Auf 140° C. erhitzt, färbt sich Traganth gelblich und über 150° C. erhitzt, zersetzt er sich unter Verkohlung; im Destillat findet sich Pyroschleimsäure.

Anwendung des Traganths. Zu Mucilago (4 Gran des Pulvers auf 1 Unze Wasser) und diese zur Bereitung von Trochisken.

Salep. (Vergl. Bd. I. S. 379.)

Die nach dem Abbrühen getrockneten, hornartig durchscheinend gewordenen Scheinknollen von Orchis Morio, mascula, militaris, latifolia etc. enthalten Cellulose, Bassorin und hornigen Stärkekleister; die frischen Knollen Stärkekörnchen und etwas widrig riechendes ätherisches Oel. Nach Schleiden findet sich in gewissen grossen Zellen der frischen Orchisknollen eine wasserhelle, gallertartige, fast knorpelige Substanz, die zu den verschiedenen Vegetationszeiten durch Jodwasser theils gar nicht, theils röthlichgelb, weinroth, violett bis blau gefärbt wird, also ein Uebergangsgebilde zwischen Cellulose, Bassorin zu Amylum ist (Salepgallerte).

Nach C. Schmidt nähert sich die Zusammensetzung der Hauptmasse des Saleps der Formel $C^{24}H^{18}O^{18}$; nach Planche enthält der Salep auch Stickstoff und Schwefel. Seine Asche beträgt bis 4 Procent und ist darin auch NaCl vorhanden.

Handelssorten. Europäischer und orientalischer (Macedonien, Persien); eiförmiger und handförmiger; grauer und weisser Salep.

Anwendung. Zu Mucilago. Zehn Gran des Pulvers müssen mit 1 Unze siedenden Wassers eine Gallerte, fünf Gran damit eine dicklige, schleimige Flüssigkeit geben, von rein schleimigem (nicht scharfen, nicht bitteren Geschmack). Man hüte sich vor beigemischten Colchicumzwiebeln.

Borax verdickt den Salepschleim; Zuckersyrup oder Honig macht ihn wieder flüssig. Auch Magnesia usta verdickt denselben.

Flechtengallerte.

Syn.: Flechtenstärke. Lichenin. Intercellularsubstanz der Flechten.

Formel = $C^{12}H^{10}O^{10}$.

Vorkommen. In Cetraria islandica, Lichen barbatus und Lichen plicatus sicher nachgewiesen.

Abscheidung aus der isländischen Flechte. Concentrirte Salzsäure entzieht das Lichenin derselben und starker Weingeist fällt es aus dieser Lösung; den Niederschlag wäscht man mit kaltem Wasser und trocknet ihn in gelinder Wärme.

Eigenschaften. Farbloses, amorphes Pulver, das mit kaltem Wasser zu einer durch Jod sich bläuenden Gallerte aufquillt. In heissem Wasser vollständig zu schleimiger Flüssigkeit löslich, die bei'm Abdampfen Häute bildet und erkaltet zu Gallerte gerinnt, Mit verdünnter SO^3 gekocht, liefert sie gährungsfähigen Zucker; mit NO^5 behandelt Zuckersäure und Oxalsäure. Die Lösung wird gefällt durch Gerbsäure und durch Bleiessig, nicht durch Kalkwasser.

Anwendung. Als Gelatina Lichenis islandici und zu sog. Mooschocolade. Hierzu wird der Flechte durch Maceration mit wässrigem kohlensauren KO oder NaO der Bitterstoff (die Cetrarsäure) entzogen. Nach Knop und Schnedermann (Journ. f. pract. Chem. 40, 385) enthält Cetraria islandica in 100 Theilen:

70 Procent Flechtengallerte = $C^{12}H^{10}O^{10}$ (Intercellularsubstanz);
17 „ Flechtencellulose = $C^{48}H^{42}O^{42}$;
8 „ Gummi, Zucker und Fumarsäure ($C^8H^4O^8$);
2 „ bittres Cetrarin (sog. Cetrarsäure) = $C^{68}H^{32}O^{30}$;

1 Procent stickstoffhaltige Substanzen und Fette, darunter Lichesterinsäure $C^{30}H^{26}O^{6}$;

1 „ Aschenbestandtheile, darunter viel $KO, Fe^{2}O^{3}, Mn^{2}O^{3}$ und SiO^{3},

0,001 Proc. Lichulmsäure (ein brauer Moderfarbstoff) $= C^{60}H^{26}O^{26}$ und unbestimmte Mengen von Flechtengrün (Thallochlor).

Algengallerte (Algenschleim, Caragin) $= C^{12}H^{10}O^{10}$.

Chondrus crispus (Fucus Caragheen) gibt an siedendes Wasser beinahe 80 Procent lösliche Gallerte ab, welche durch Jod nicht gebläut, von Bleiessig gefällt und durch Kochen mit verdünnter SO^{3} in Gummi und Zucker verwandelt wird.

Die Ceylonalge, (Sphaerococcus lichenoides), sog. Fucus amylaceus, enthält neben gewöhnlicher Algengallerte ein höchst zartes, durch Jod (besonders durch starke Jodtinctur, die gekochte Alge auch durch Jodwasser) blauwerdendes Stärkemehl (W. Gonnermann und H. Ludwig, Arch. Pharm. Septbr. 1862).

Barrègin. So nennt man die chemisch noch näher zu untersuchende, schleimige Substanz, welche sich als Gallertklumpen aus gewissen natürlichen Schwefelwässern (z. B. zu Barrèges-les-Bains, Dep. Hautes Pyrénées) absetzt und als Zersetzungsprodukt mikroskopischer Algen (Oscillatorien) anzusehen ist.

Pflanzenschleim.

Vom Bassorin, mit welchem er häufig zusammengestellt wird, durch seine Eigenschaft, mit kaltem Wasser eine fadenziehende, scheinbare Lösung zu geben, unterschieden. Während Bassorin mit Wasser zu einer gallertartigen, klümprigen, in Wasser nicht gleichmässig vertheilbaren Masse aufschwillt, verliert sich der Pflanzenschleim gleichsam im Wasser, ohne aber eine völlige Lösung zu bilden, wie Gummi solches vermag. Reiner Pflanzenschleim ist stickstofffrei $= C^{24}H^{19}O^{19}$ (oder $C^{48}H^{38}O^{38}$) bis $C^{24}H^{20}O^{20}$. Nach den Untersuchungen der Pflanzenphysiologen ist der Pflanzenschleim organisirt und enthält die zartesten Zellen; daher kommt es, dass er so schwer völlig stickstofffrei darzustellen ist.

a. Samenschleime.

Leinsamenschleim. Linin (Braconnot).

Reichlich in den Oberhautzellen des Leinsamens. 1 Theil des ungestossenen Samens gibt, mit 16 Theilen Wasser geschüttelt, einen

dicken, zähen, fadenziehenden, durchsichtigen Schleim. Um ihn zu isoliren, wird der Leinsamen in einem weitmaschigen Haarsiebe, das in eine Porzellanschale gestellt ist, mit kaltem Wasser übergossen, 24 Stunden lang damit macerirt, das Wasser aus der Schale entfernt, frisches Wasser auf den Leinsamen im Haarsiebe gegossen und der Schleim von dem noch unversehrten Samen durch ein feines Leinentuch abgepresst. Aus der fadenziehenden Pressflüssigkeit fällt man durch Zusatz von Weingeist den Schleim, presst das Gerinnsel aus und trocknet es bei gelinder Wärme. Grosse Mengen der dickschleimigen Flüssigkeit liefern nur sehr kleine Mengen zusammengeschrumpften Schleims, der dem frischen Blutfibrin gleicht.

Getrocknet bildet er eine farblose, halbdurchsichtige, leicht zu Pulver zerreibliche, amorphe Masse, die an der Luft nicht feucht wird, geschmacklos, geruchlos und neutral. Mit kaltem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden hingestellt, bildet sie wieder einen durchsichtigen, gleichmässigen, dicken Schleim: dieser wird gefällt durch Alkohol, Kalk- und Barytwasser, Bleiessig und Hg^2O,NO^5. Keine Fällung bewirken KO-lauge, CaCl, Eisenvitriol, SO^3 und Gerbsäure. Chlorcalcium nebst Kalilauge fällt den Schleim in käsigen Flocken. Mit Kalilauge gekocht gibt der Schleim ein in Wasser leichtlösliches Gummi, welches durch Säuren nicht gefällt wird; ebenso bei'm Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Wegen einer durch neutrale Reagentien nicht zu entfernenden Beimengung einer stickstoffhaltigen Substanz (den Primordialschläuchen der zarten Schleimzellen) gibt der Leinsamenschleim bei Behandlung mit NO^5 etwas Pikrinsäure und bei der trocknen Destillation etwas Ammoniak (Braconnot, Ann. de chim. et de phys. Juillet 1846).

Nach C. Schmidt und Mulder ist die Formel des bei 100° C. getrockneten Leinsamenschleims = $C^{24}H^{19}O^{19}$ und seine Bleioxydverbindung nach Mulder = $2PbO,C^{12}H^9O^9$. Nach C. Schmidt geht der Leinsamenschleim bei'm Digeriren mit verdünnter SO^3 leicht in Gummi und in gährungsfähigen Zucker über.

Quittenschleim = $C^{24}H^{19}O^{19}$ (nach C. Schmidt).

Nach Schleiden ist das Kerngehäuse der Quitten (der Früchte von Pyrus Cydonia) mit einem Schleime erfüllt, der als dünnes Häutchen den Quittensamen antrocknet und diese aneinanderklebt. Nach C. Schmidt werden die Qnittenkerne von mehren Lagen fast cylindrischer, gegen die Kerne senkrechter Zellen bedeckt; diese sind mit Schleim erfüllt, der bei'm Zusammentreffen mit Wasser

durch Endosmose stark aufschwillt, dadurch die Zellenwände sprengt und nun so viel Wasser aufsaugt, dass zuletzt alle Umrisse unter dem Mikroskope schwinden und eine Schleimlösung entsteht. Ein Theil Quittenkerne macht nach Geiger 48 Theile Wasser so dickschleimig, wie Syrup. Die hannövr. Pharm. (1861) lässt Mucilago Seminum Cydoniorum aus 1 Theil Quittenkernen und 64 Theilen Rosenwasser bereiten.

Flohsamenschleim. Die Flohsamen (Sem. Psyllii, von Plantago Psyllium, Cynops und indica) enthalten in den senkrecht stehenden Zellen ihrer glänzend braunen Oberhaut eine grosse Menge grünlichen Schleimes, nach Braconnot 10 mal mehr als die Leinsamen, von gleichen Reactionen, wie der des Leinsamens; nur Bleiessig macht ihn nicht gallertartig. 1 Quentchen Sem. Psyllii macht nach Geiger 1 Pfund Wasser schleimig. Formel desselben nach C. Schmidt $C^{24}H^{19}O^{19}$. 10 Minuten lang mit verdünnter SO^3 erwärmt nimmt diese CaO auf und bildet aus dem Schleime Gummi und Zucker.

b. Wurzelschleime.

Die Pflanzen aus der Familie der Malvaceen sind reich an Schleim. Die Wurzeln der Althaea officinalis, die Eibischwurzeln, enthalten neben Schleim auch Stärkemehl; der kalte Aufguss derselben ist klar, die Abkochung wegen Kleistergehaltes trübe. Ausserdem ist Asparagin (sog. Althaein), etwas fettes Oel von saurer Reaction und kratzendem Geschmack und Zucker in Rad. Althaeae nachgewiesen. Aus dem wässrigen Infusum der Wurzel fällt Alkohol einen stickstoffhaltigen Schleim. Gereinigt ist er nach C. Schmidt frei von N und nach der Formel $C^{24}H^{19}O^{19}$ bis $C^{24}H^{20}O^{20}$ zusammengesetzt.

Die Wurzeln von Symphytum officinale enthalten ebenfalls viel Schleim.

c. Schleim in Rinden und Blättern.

Aus der Ulmenrinde erhält man nach Braconnot durch Auskochen mit Wasser, Pressen durch Leinen und ruhiges Hinstellen den Ulmenschleim, der sich aus der Flüssigkeit, in der er nur aufgeschlämmt war, als dicke Masse absetzt. Der Ulmenschleim wird gefällt durch Weingeist, CaO- und BaO-Wasser, Bleizucker und essigsaures Kupferoxyd. Wegen etwas anhängender Gerbsäure wird er

durch FeO,SO^3 dunkelgefärbt und ein Rückhalt von N-haltigen Substanzen bewirkt, dass er bei der trocknen Destillation etwas H^3N liefert und bei Behandlung mit NO^5 neben Oxalsäure etwas Pikrinsäure. Der rohe Ulmenschleim gibt noch etwas Asche bei'm Verbrennen (darin KO, gebunden an CO^2, SiO^2, PO^5, SO^3 und HCl). Sonach ist der Ulmenschleim ein Aggregat höchst aufquellbarer Zellen mit Eiweissgehalt, Aschenbestandtheilen etc. Aehnlich der Ulmenblätterschleim.

Der Lindenschleim zeigt nach Braconnot gleiche Reactionen, wie der der Ulmen.

d. Schleim in Blüthen.

Die Blüthen der Gartenmalve (Althaea rosea) enthalten viel Schleim, begleitet von violettem Farbstoff.

Gemeines Gummi, Gomme, Gum.

Syn.: Arabin (Guérin Varry); Arabinsäure (Heckmeyer; Neubauer).

Formel = $C^{24}H^{22}O^{22}$. Aequivalent = 342.

Vorkommen. Im arabischen Gummi (Gummi arabicum seu Gummi Mimosae), von Acacia Seyal, Ehrenbergiana, tortilis, nilotica, arabica, gummifera u. a. Mimoseen, die in Arabien, Aegypten, Guinea und Senegambien einheimisch sind.

Gummi Gedda, G. Mogador gehören zu Gummi arabicum, Gummi Embavi ist eine afrikanische Gummisorte; G. Suakim ist ihm ähnlich.

Im berberischen Gummi, angeblich von Acacia gummifera; im Senegalgummi und Galamgummi, von Acacia Verek und A. Adansonii; im Capgummi, von Acacia horrida und A. Karroo; im ostindischen Gummi, von Acacia Sirissa, speciosa, Farnesiana und arabica; im mexicanischen Gummi (Gummi mezgnite) und in kleiner Menge auch in dem Catechu (nach Pfaff).

Gummi bildet einen Bestandtheil des ausgeflossenen und erhärteten Saftes der Stämme der Aprikosen-, Kirsch-, Mandel-, Pfirsich- und Pflaumenbäume und wird darin von Metagummisäure begleitet.

In den Gummiharzen findet es sich neben Harz und ätherischem Oel, so im Olibanum (Braconnot; Heckmeyer), Myrrha (Pelletier; Ruickoldt), Ammoniacum (Braconnot), Asa foetida (Hlasiwetz), Opopanax (Pelletier) und Gummigutti (Büchner).

Es findet sich ferner in süssen Ausschwitzungen der Bäume neben Mannit und anderen Süssstoffen; so fand es Anderson in der Manna von Eucalyptus dumosa. Gummi wurde in vielen Wurzeln, Rinden, Blättern, Blüthen, Früchten und Samen gefunden. So von Willigk in der Wurzel von Cephaëlis Ipecacuanha, von Reichardt und Reichel in den Chinarinden, von Hlasiwetz in China nova, Geiger fand es in den Blättern und Blüthen der Calendula officinalis, Boussingault in den Früchten von Musa paradisiaca, Proust und Bérard in den Weintrauben, Pelletier und Caventou in den Ignatiusbohnen, Geiger in den Samen von Ricinus communis, Nees von Esenbeck und Marquart im Milchsafte von Ficus elastica, Schunk in Lecanora Parella und Guibourt in den Galläpfeln. Städeler fand in Maikäfern, Seidenraupen, in der Leber und den Kiemen des Flusskrebses ein dem Arabin gleichendes Gummi. Zahlreiche weitere Vorkommnisse finden sich in Gmelins Handb. d. Ch. Bd. 7, S. 639—641 zusammengestellt.

Gummi bildet sich bei Behandlung des Traubenzuckers mit Cu^2O^2 und Kalilauge (Reichardt); bei der Schleimgährung des gemeinen Zuckers neben Mannit (Pasteur); bei der Selbstentmischung der Schiessbaumwolle neben Oxalsäure (W. Hofmann); aus Algengallerte beim Kochen mit verdünnter SO^3 (Brown); aus Metagummisäure bei'm Zusammentreffen mit Alkalien und alkalischen Erden und bei'm Kochen des metagummisauren Kalks (der im Wasser unlöslichen Theile des Kirschgummi) mit Wasser.

Abscheidung der Arabinsäure aus arabischem Gummi. Das käufliche Gummi arabicum enthält sauren arabinsauren Kalk mit saurem arabinsauren Kali (entsprechend einem Aschengehalte von 2,5 bis 4,25 Procent CaO,CO^2 nebst KO,CO^2), dazu 13—19 Procent, im Mittel 15 Procent Wasser und 0,3 bis 1,5 Procent in Weingeist lösliche Stoffe, darunter 0,5 Procent Krümelzucker.

Man reibt nach Löwenthal und Neubauer das Gummi-Pulver mit kaltem Wasser zum dicksten Schleime an, colirt diesen, säuert ihn mit Salzsäure an und fällt durch Alkohol. Der mit Alkohol gewaschene Niederschlag wird abermals in Wasser gelöst, die Lösung mit HCl angesäuert und zum zweiten Male mit Alkohol gefällt. Dieselben Operationen in gleicher Weise noch einige Male wiederholt, liefern zuletzt reine Arabinsäure, die auch frei von Salzsäure ist, wenn sie gehörig mit Alkohol gewaschen wurde.

Eigenschaften der Arabinsäure. Amorphe, weisse Masse, im frischen, feuchten Zustande in Wasser leicht und vollständig zu Mucilago löslich; getrocknet glasig durchsichtig. Längere Zeit bei 100° C. getrocknet, geht sie in Metagummisäure über und hat hierbei ihre Löslichkeit in Wasser eingebüsst. Die Metagummisäure quillt in Wasser froschlaichartig auf und mit vielem Wasser angerührt auf ein Filtrum gebracht, lässt sie ganz reines Wasser durchtröpfeln. Die aufgequollene Masse röthet Lacmuspapier sogleich; auf Zusatz von Kalilauge, CaO- und BaO-Wasser löst sie sich leicht zu einer dem ge-

wöhnlichen Gummischleime gleichenden Mucilago auf. Die frischbereitete, noch feuchte, reine Arabinsäure, mit Wasser zu Schleim gelöst, kann ohne Fällung zu erleiden, mit ihrem mehrfachen Volumen Alkohol vermischt werden, aber auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure oder NaCl-lösung fällt daraus plötzlich alle Arabinsäure nieder.

Bei 150° C. wird die Arabinsäure gelb, bei 170° C. braun und bei gesteigerter Hitze wird sie verkohlt.

Arabinsaures Kali = $2KO,3C^{24}H^{20}O^{20}$ (bei 100° C.) löst sich in Wasser zu Mucilago auf.

Arabinsaurer Kalk = $CaO,C^{24}H^{20}O^{20}$ löst sich in Wasser und reagirt alkalisch. Die Verbindung $CaO,3C^{24}H^{20}O^{20}$ reagirt neutral und enthält 3 Procent Kalk; die Verbindung $CaO,4C^{24}H^{20}O^{20}$ (mit 2,15 Procent CaO) reagirt sauer. Beide letzteren Kalksalze lösen sich in Wasser zu klebender Mucilago, die von einem aus Gummi arabicum bereiteten Schleime nicht zu unterscheiden ist, welcher ebenfalls in unzersetztem Zustande sauer reagirt.

Arabinsaures Bleioxyd = $4PbO,3C^{24}H^{20}O^{20}$ (mit 30,64 Proc. PbO); der käsige Niederschlag, den Bleiessig in Gummischleim hervorbringt. Tropft man Gummischleim in überschüssigen Bleiessig, so enthält der Niederschlag 37,27 Proc. PbO (bei 130° C. getrocknet).

Salpetersaure Arabinsäure = $C^{24}H^{18}O^{18},2NO^{5}$ und $C^{24}H^{16}O^{16},4NO^{5}$ entsteht bei'm Zusammenreiben von Gummipulver mit rauchender NO^{5} allein, oder mit dieser und HO, SO^{3}. Auf Wasserzusatz fallen diese amorphen Verbindungen nieder (Béchamp).

Mit Salpetersäure gekocht, liefert das arabische Gummi Schleimsäure $C^{12}H^{10}O^{16}$.

Arabisches Gummi besitzt nach Biot und Persoz Rotationsvermögen nach Links, nach Béchamp ist $[\alpha] = -36°$. Mit verdünnter SO^{3} erwärmt, verliert eine Lösung von Gummi arabicum bei 96° C. rasch ihr Rotationsvermögen nach Links und erlangt ein solches nach Rechts; in dem Augenblicke des Umschlags mit Weingeist vermischt, gibt die Mischung einen Niederschlag von Gummidextrin, das mit NO^{5} Schleimsäure liefert. Bei längerem Kochen verliert sie ihre Fällbarkeit durch Weingeist und enthält nun einen gährungsfähigen Zucker, welcher nach Berthelot der Lactoglykose ähnlich ist.

Die wässrige Gummilösung wird bei'm Aufbewahren an der Luft stärker sauer und erzeugt einen rechtsdrehenden Zucker, dessen Rotationsvermögen um $^1/_3$ schwächer ist, als das des Traubenzuckers und der mit NO^{5} keine Schleimsäure liefert (Fermond). Das durch längeres Erhitzen mit verdünnter SO^{3} aus zuckerfreiem Gummi arabicum erhaltene süsse Gemisch enthält Gummidextrin, krystallisirbaren, neutral reagirenden Krümelzucker und eine sauer reagirende, syrupartig bleibende Substanz (H. Ludwig).

Metagummisäure = $C^{24}H^{22}O^{22}$. (Frémy).

Findet sich fertig gebildet, mit Kalk theilweise gesättigt und gemengt mit Arabin, kleinen Mengen von Gerbsäure und Zucker in dem Gummi der Apricosen-, Kirsch-, Mandel-, Pfirsich- und Pflaumenbäume und bleibt bei'm Behandeln dieser Gummiarten mit kaltem Wasser ungelöst zurück (Cerasin von Guérin Varry).

Metagummisäure bildet sich bei längerem Erhitzen des arabischen Gummis oder des arabinsauren Kalks auf 150° C. Eine syrupdicke Mucilago Gummi arabici, über concentrirte HO,SO^{3} geschichtet, verwandelt sich nach mehrstündiger Berührung damit in Metagummisäure; reine Arabinsäure wird bei scharfem Trocknen in dieselbe in Wasser und Weingeist unlösliche Substanz verwandelt, die alle Eigenschaften eines Anhydrids besitzt; durch Behandlung mit Alkalien geht sie in Arabinsäure zurück. Mit NO^{5} liefert sie Schleimsäure.

Das officinelle Gummi arabicum bildet unregelmässige, aussen unebene, theils tropfenförmig abgerundete, erbsen- bis wallnussgrosse, trockne, brüchige Stücke, theils eckige Bruchstücke; weiss, gelblich, dunkelweingelb bis braun gefärbt. Die Oberfläche und das Innere der Stücke mit vielen kleinen Rissen, der Bruch kleinmuschelig, glasglänzend und irisirend. Geruchlos, von fadem, schleimigen (nicht bittren) Geschmack. Das Pulver ist weiss und gibt mit kaltem Wasser eine vollkommene, dickflüssige, schleimige, klebende und lacmusröthende Lösung, die durch Alkohol gefällt wird, ebenso durch Bleiessig und schwefelsaures Eisenoxyd. Bei'm Erhitzen schmilzt das Gummi nicht.

Senegalgummi bildet meistens grössere, nicht so brüchige Stücke als das arabische, zeigt weniger Risse und irisirt nicht auf dem grossmuscheligen Bruche. In Wasser löst es sich nicht so leicht als das arabische Gummi; mit Wasser gekocht, bildet es eine zitternde Gallerte, während arabisches Gummi einen dicken Schleim gibt. Das Senegalgummi schmeckt nicht so milde, wie gutes Gummi arabicum und ist etwas hygroskopisch, während Gummi arabicum trocken bleibt, leicht zerbröckelt und leicht pulverisirbar ist. Specifisches Gewicht des Senegalgummis = 1,43, während das des Gummi arabicum = 1,355 (Guérin-Varry).

Gummi mexicanum gibt 4,2 Proc. Asche und sein Schleim wird durch Bleizuckerlösung gefällt, während Gummi arabicum, G. Gedda, G. Embavi, G. Galam, G. Senegal und G. barbaricum nur durch Bleiessig gefällt werden. Durch Weingeist von beigeselltem Zucker befreit, geben Gummi arabicum und die ebengenannten Gummisorten mit Kupfervitriol und Kalilauge gemischt eine lasurblaue Lösung, die bei'm Kochen kein Cu^2O abscheidet. (Unterschied vom Stärkegummi, dem sog. Dextrin).

Anwendung. Die ausgesuchte weisseste Sorte, Gummi arabicum electum, zu Pulvern, zur Bereitung von Emulsionen, von Gummipasta, zu Mucilago Gummi arabici, (auf 1 Theil Pulv. Gummi arabici 2 Theile Wasser, nicht lange vorräthig zu halten, hannövr. Pharm; auf 1 Theil P. G, arab. 3 Theile Wasser, Ph. bor. ed. VII.) Der Gummischleim wird durch borsaure Salze, z. B. durch Borax verdickt (nicht durch freie BO^3 oder freies Alkali) und durch Zusatz von Säuren wieder flüssig.

Die gefärbten Gummisorten dienen als Klebmittel, zur Tintebereitung etc.

Stärkemehl.

Amylum. Amylon. Amidon. Starch.

Syn.: Kraftmehl, Satzmehl, Faecula.

Formel = $C^{12}H^{10}O^{10}$ (Payen); $C^{36}H^{30}O^{30}$ (Musculus).

Geschichtliches. Schon den Alten bekannt. Amylon nannten es die Griechen, weil dieses Mehl ohne Mühlstein bereitet wird (Kopp).

Dioscorides (de Materia medica libr. II. cap. 89) beschreibt genau dessen Darstellung aus Weizen. „Inventio ejus Chio insulae debetur" (Plinius).

Leuwenhoeck erkannte 1716 zuerst die regelmässige Gestalt der Stärkekörnchen. Vergl. Schleiden, Arch. Pharm. 1844, II. R. Bd. 37. S. 298, worin zahlreiche Formen derselben abgebildet sind. Auch dessen Handbuch d. bot. Pharmacognosie 1857. S. 410—421.

O. Maschke (Journ. f. prakt. Chem. Mai 1852. Bd. 56. S. 400) erkannte die Zusammensetzung der einzelnen Stärkekörnchen aus einzelnen Stärkeschläuchen (Amylocellulose) und Molecularkörnchen (Amylogranulose). Nägeli stellte später darüber umfassende Untersuchungen an.

Vorkommen. Den Pilzen fehlt das Amylum; auch die Flechten enthalten kein ächtes Stärkemehl. Die Algen enthalten zuweilen Amylum, so die Ceylonalge, Sphaerococcus lichenoides. Es findet sich in Farrnkräutern. Unter den Monocotyledonen sind die Gramineen, Cyperaceen, Aroideen, Alismaceen, Veratreen, Colchicaceen, Smilaceen, Irideen, Scitamineen, Orchideen und Palmen reich an Amylum; unter den Dicotyledonen die Cycadeen, Aristolochieen, Cupuliferen, Laurineen, Polygoneen, Solaneen, Convolvulaceen, Primulaceen, Cucurbitaceen, Papilionaceen, Euphorbiaceen, Paeoniaceen, Hippocastaneen, Nymphaeaceen, Büttneriaceen, Canelleen und Malvaceen.

Stärkemehl findet sich nur im Innern der Zellen, weder in den Gefässen, noch in den Intercellulargängen; es findet sich in den vom Sonnenlicht nicht getroffenen Pflanzentheilen, in Wurzeln, Knollen, Samen, im Mark der Stengel, selten in Blättern (z. B. im Tabak), nicht in den Blüthen. Nach Hartig hält das Holz laubtragender Bäume während des Winters Amylum. Nach Ros-

signon enthalten die 2jährigen Wurzeln im 1. Jahre Stärkemehl, im 2. Jahre verschwindet es und geht in den Stengel über, wo es zur Zellenbildung verwendet wird. Es verschwindet während der Vegetation und verwandelt sich in Zucker und Cellulose (Payen).

Nach Schleiden hat das Stärkemehl für die Pflanze die Bedeutung eines Reservenahrungsstoffs; sie lagert es überall da ab, wo sie eine grössere Menge von Stoff in organische Verbindungen überführt, als sie zur Zeit an diesem Ort zur eigenen Vergrösserung verwenden kann, besonders in Pflanzen mit unterbrochener Vegetation, kurz vorher, ehe die auffälligen Erscheinungen der Vegetation aufhören. Bei'm Wiedereintritt der regeren Vegetation wird es wieder gelöst und zum Wachsthum der Pflanze verwendet.

Frische Kartoffeln enthalten im Mittel 18 Procent Stärkemehl, ebensoviel die Rosskastanien; Erbsen, Bohnen und Linsen enthalten davon 33—35 Procent, ebensoviel Gerste und Hafer; frische geschälte Eicheln 37 Procent, Roggen gegen 40, Weizen 44 bis 48, Mais 56 und Reis gegen 74 Procent.

Darstellung. Aus Weizen, durch Einquellen desselben in kaltem Wasser, Quetschen der erweichten Körner zwischen Walzen, Auswaschen des Stärkemehls mit kaltem Wasser zur Trennung von Hülsen und Kleber, Schlämmen der Stärke und sorgfältiges Trocknen bei gelinder Wärme, geschützt vor Schimmel und Staub.

Aus Kartoffeln, durch Zerreiben der wohlgewaschenen Knollen zu feinem Brei, Auswaschen desselben mit kaltem Wasser und Trennung des Stärkemehls vom Zellgewebe durch Siebe und Schlämmung, Aussüssen desselben und Trocknen, wie die Weizenstärke. (Vergleiche Otto, rationelle Praxis der landwirthschaftlichen Gewerbe.)

Eigenschaften. Ueber die Form und Structur der Stärkekörnchen siehe Bd. I. S. 418. Jede Gattung der stärkeführenden Pflanzen hat ihre bestimmt geformten Amylumkörnchen. Man findet sie rund, elliptisch, stabförmig, linsenförmig, als plattgedrückte Scheiben, muschelförmig bis völlig unregelmässig, bald vereinzelt, bald zu mehren vereinigt. Entweder erscheinen sie durchaus gleichartig, oder sie zeigen schalige Schichtenbildung. Die einen besitzen

eine centrale, die anderen eine excentrische Lufthöhle (sogenannten Kern), die anderen lassen solche nicht bemerken. Die Höhlung ist bald rund, bald länglich, bald sternförmig. Der Durchmesser der Körnchen beträgt von $^1/_{600}$ bis $^1/_{60}$ Linie. Die Kartoffelstärkekörnchen sind die grössten, sie sind eiförmig, deutlich geschichtet und die Lufthöhle ist am spitzeren Ende. Weizenstärke zeigt linsenförmige Körnchen ohne Schichtung und ohne Centralhöhle, sie sind begleitet von sehr kleinen (kaum $^1/_{10}$ so grossen) Körnchen. Westindisches Arrowroot (Maranta arundinacea) hat einzelne Körnchen, ähnlich denen der Kartoffelstärke und ihre Lufthöhle liegt gegen das stumpfere Ende zu, mehr der Mitte genähert.

Maranta indica (auch westindisches Arrowroot) zeigt zu 2, 3—4 vereinigte Körnchen, kleiner als die vorigen und die Theilkörnchen sind paukenförmig, mit grosser, sternförmiger Lufthöhle. Ostindisches Arrowroot (Tikor, Amylum Curcumae) bildet elliptische, flache Scheiben mit parallelen Bogenlinien.

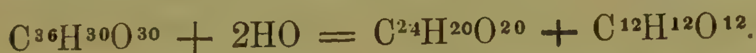
Grössenverhältniss: Wenn Amylum von Curcuma und Kartoffeln = 5, so ist solches von Maranta arundinacea und Triticum = 3, und von Maranta indica = 2 (Schleiden).

Das lufttrockene Stärkemehl verliert bei 100° C. noch 18 Procent Wasser. Die jüngeren Stärkekörnchen quellen schon in Wasser von 60° C. zu Kleister auf, die älteren, dichteren erst zwischen 72° und 100° C. Dabei vergrössert sich ihr Volumen wenigstens um das 30fache. Der mit vielem Wasser bereitete, dünne Kleister gibt filtrirt eine klare Flüssigkeit, welche durch Jodwasser gebläut, durch Alkohol, CaO- und BaO-Wasser, Bleiessig und Gerbsäure gefällt wird.

Diese Flüssigkeit ist nur eine scheinbare Lösung, denn unter dem Mikroskop sieht man die durch Jod gebläuten Kleisterflöckchen in farbloser Flüssigkeit schwimmen. Mit KO,HO-lauge oder ZnCl-Lösung übergossen, quillt das Stärkemehl schon bei gewöhnlicher Temperatur kleisterartig auf. Bei'm Erwärmen wird dieser Kleister dünnerflüssig und filtrirbar, Weingeist fällt daraus formloses Amylum (fécule desagrégée Béchamp), das noch unlöslich in Wasser ist, aber unfähig, mit heissem Wasser Kleister zu bilden. Digerirt man nach Nägeli Stärkekörner mit Speichel bei 40° bis 50° C., oder macerirt man dieselben Wochen bis Monate lang mit verdünnter Salzsäure (zu 10 Procent HCl), so wird aus denselben die

durch Jod sich bläuende Amylogranulose gelöst, während die gegen Jod indifferente Amylocellulose in Form der Stärkekörner zurückbleibt. Erhitzt man das Stärkemehl mit verdünnter Schwefelsäure oder HCl, so wird der Kleister desselben rasch verflüssigt. Dabei entsteht anfangs ebenfalls formloses Amylum, dann bildet sich in Wasser lösliches Amylum (durch Jodwasser sich bläuend, durch BaO-Wasser fällbar), darauf Stärkegummi oder Dextrin (durch Jod nicht blau werdend), dann Amylin (noch klebend, nicht gährungsfähig), zuletzt Krümelzucker (Béchamp).

Nach Musculus erleidet das Stärkemehl bei Behandlung mit verdünnten Säuren zuerst eine Spaltung in Dextrin $C^{24}H^{20}O^{20}$ und Krümelzucker $C^{12}H^{12}O^{12}$, nach der Gleichung:



$$C^{36}H^{30}O^{30} + 2HO = C^{24}H^{20}O^{20} + C^{12}H^{12}O^{12}.$$

Durch weitere Einwirkung der Säure geht dann auch das Dextrin in Krümelzucker über. Aehnliche Umwandlung erleiden das Stärkemehl und der Kleister bei Einwirkung der Diastase des Malzes, des Mucins im Kleber, des Speichels etc. Hierbei findet jedoch nur eine Spaltung in Krümelzucker und Dextrin statt; letzteres wird durch die genannten Fermente nicht weiter verändert.

Bei'm Sauerwerden des Kleisters entsteht Milchsäure. Durch Röstung liefert das Stärkemehl Pyrodextrin $= C^{48}H^{36}O^{36} + HO$ (Gélis).

Mit stärkster Salpetersäure zusammengerieben, löst sich das Amylum ohne Gasentwickelung; Wasser fällt daraus salpetersaures Amylum $= C^{12}H^{9}O^{9},NO^{5}$ (oder $C^{36}H^{27}O^{27},3NO^{5}$), getrocknet ein weisses Pulver, welches bei'm Schlag detonirt. Mit NO^{5} gekocht, gibt das Amylum Oxalsäure und mit mässig verdünnter Schwefelsäure destillirt Ameisensäure.

Prüfung. Das Mikroskop dient zur Erkennung der verschiedenen Stärkesorten. Erdige Beimengungen bleiben bei'm Einäschern zurück; zellige Beimengungen bleiben bei'm Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ungelöst. Während dieser Auflösung verbreiten die verschiedenen Stärkesorten eigenthümliche Gerüche (wie nach Mehl und Kleien, nach Kartoffel-Schlempe, nach Bohnen etc.). Weizenstärke färbt sich durch Jodwasser violett, Kartoffelstärke rein blau (H. Wackenroder); Kartoffelstärke entzieht der jodhaltigen Weizenstärke das Jod und die Farbe (Nägeli).

Anwendung. Als diätetisches Mittel, so das Arrowroot und der Sago (er ist aus dem Stamm verschiedener Palmen, charakterisirt durch festere Consistenz und wird häufig aus Kartoffelstärke nachgekünstelt, sowohl rother als weisser Sago).

Jodstärkemehl, Amylum jodatum.

Das Blauwerden des Stärkemehls durch Jod beobachtete zuerst Gaultier de Claubry; als Arzneimittel empfahl die Jodstärke Buchanan in Glasgow. Durch Reiben vereinigen sich nach Albin Göpel nur 2,25 Proc. Jod, nach Payen höchstens 4 Proc. Jod inniger mit dem Amylum; auf nassem Wege nach A. Göpel bis 7,5 Procent Jod zu einer Verbindung, welche annähernd der Formel $J + 10 (C^{12}H^{10}O^{10})$ entspricht.

Darstellung nach Albin Göpel. 30 Gran Jod werden in 72 Granen officineller Kalilauge und 4 Unzen heissen Wasser gelöst, dazu ein Kleister, bereitet aus ½ Unzen Kartoffelstärkemehl und 10 Unzen Wasser und 25 Gran Acetum concentratum hinzugesetzt. Das gebildete blaue Jodamylum lässt man absetzen, wäscht es mit kaltem Wasser und trocknet es bei gelinder Wärme. Man erhält so gegen 3¾ Drachmen Jodamylum als glänzend bräunlich-schwarze, bröcklige Masse mit 7,5 Proc. Jodgehalt.

Bei'm Kochen des blauen Jodamylums mit Wasser entweicht das Jod mit den Wasserdämpfen und zuletzt entfärbt sich der Kleister. Auch durch HS, SO^2, AsO^3, Cl und alkalische Flüssigkeiten wird die blaue Farbe des Jodamylums (durch Bildung von HJ) zerstört.

Stärkegummi oder Dextrin.

Formel $C^{12}H^{10}O^{10}$ (Payen und Persoz); $C^{24}H^{20}O^{20}$ (Musculus).

Geschichtliches. Biot und Persoz unterschieden zuerst das durch Einwirkung verdünnter Mineralsäuren auf Stärkekleister gebildete gummiartige Produkt als Dextrin, wegen seines Rotationsvermögens nach Rechts vom Gummi arabicum, welches ein solches nach Links besitzt. Später fand Béchamp, dass hierbei ausser Dextrin noch ein zweiter gummiartiger Körper von anderem Drehungsvermögen, das Amylin, entsteht und dass das aus Cellulose durch Säuren gebildete Gummi (Cellulosegummi) vom Stärkegummi ebenfalls verschieden ist.

Vorkommen. Nach Mulder vielleicht in allen Pflanzen, welche Stärkemehl enthalten, zu der Zeit, wo das letztere durch den Vegetationsprocess wieder in lösliche Produkte übergeführt wird. Albini will in den essbaren Kastanien 23 Procent Dextrin gefunden haben und Fürstenberg behauptet die Anwesenheit desselben im Roggen und Weizen. Die Angaben über das Vorkommen des Dextrins im Pflanzenreiche bedürfen einer sorgfältigen Revision.

Als Umwandlungsprodukt des Stärkemehls im Brode, im Bier und in vielen anderen Nahrungsmitteln. Im Thierreiche aufgefunden: im Muskelsaft, z. B. des Pferdes (von Limpricht nachgewiesen), in Leber, Milz, Nieren, Lungen, den Muskeln und im Blute (von Sanson gefunden), im Blute und in den Muskeln mit Hafer und anderem Getreide gefütterter Pferde und Kaninchen (Cl. Bernard).

Bildung. Aus dem Stärkemehl durch Röstung, durch Erhitzung mit Wasser auf 150° C. unter höherem Druck, durch Behandlung mit wässerigen Mineralsäuren und stärkeren organischen Säuren; durch Einwirkung von Diastase auf Kleister bei 60°—75° C. (vergl. bei Stärkemehl). Aus Cellulose durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure (Cellulosegummi).

Darstellung.

1. Durch Röstung. Das Stärkemehl wird in flachen Kesseln mit doppeltem Boden, dessen Zwischenraum mit heissem Oel gefüllt ist, unter Umrühren bei 150°—160° C. erhitzt, bis es sich gelb zu färben beginnt und in Wasser sich löslich zeigt. (Sogenanntes Leiocom.)

2. Durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure, nach Biot und Persoz. 500 Theile Stärkemehl, 120 Theile concentrirte Schwefelsäure und 1390 Theile Wasser lässt man so aufeinander wirken, dass man die HO,SO^3 mit einem Theile des Wassers mischt, die Stärke mit dem anderen Theile, die verdünnte Säure auf 90° C. erhitzt und die Stärkemilch nach und nach einrührt, wobei die Temperatur bei 90° C. erhalten wird. Sobald die Auflösung des Kleisters vor sich gegangen ist und nur noch zarte Flöckchen (von Amylocellulose, Stärketegumenten) darin sichtbar sind, filtrirt man und mischt mit Weingeist, welcher das Dextrin als glutinöse, irisirende Masse fällt, die durch Waschen mit Weingeist in ein zusammenhängendes Pulver verwandelt wird, das rasch ausgetrocknet zu durchsichtiger glasiger Masse zusammenbackt. Nach T. A. Hofmann beschleunigt man die Dextrinbildung, wenn man den Stärkekleister mit saurem Wasser bei 107° bis 149° C. in geschlossenem Raume behandelt.

Erhitzt man Stärkemehl mit verdünnter Schwefelsäure bei 100° C., so färbt sich nach Béchamp eine Probe der Lösung durch Jod anfangs rein blau; nach 30 Minuten Dauer der Erhitzung nur noch violett, nach 45 Minuten violettroth, nach 75 Minuten dunkelroth, nach 105 Minuten rothbraun und nach 135—435 Minuten nur noch blassgelbbraun. Zu Anfang gibt eine Probe der Mischung mit Weingeist einen starken Niederschlag, der nach fortgesetzter Erhitzung immer schwächer wird; nach 75 Minuten findet nur noch Trübung und nach 135 Minuten auch diese nicht mehr statt.

Nach 10 Minuten des Kochens ist das Molecularrotationsvermögen der Lösung $[\alpha] = +216°$, nach 15 Minuten = 210°,8 (dann ist lösliches Amylum vorhanden), nach 30 Minuten = 180°, nach 135 Minuten = 132°, nach 195 Minuten 96°, nach 255 Minuten 76°,5, nach 315 Minuten 73°,7, nach 435 Minuten immer von + 73°,7 und bleibt es auch bei längerem Kochen. Das des Krümelzuckers ist $[\alpha] = +66,3$, das des Dextrins $[\alpha] = +176°$. Also ist eine Substanz dem Krümelzucker beigemengt, deren Rotationsvermögen grösser als das des Krümelzuckers, aber kleiner als das des Dextrin; diese gummiartige Substanz ist das Amylin (Béchamp).

3. Die Bildung des Dextrins aus Stärkemehl durch Malz und die darin vorhandene Diastase siehe S. 492 bei Malzzucker. 6—10 Theile Malzschrot reichen hin, um 100 Theile Stärke bei 65°—75° C. in Dextrin und Zucker zu verwandeln.

Ein sehr weisses Dextrin wird erhalten, indem man geschrotetes Gerstenmalz in 7 Theilen Wasser vertheilt, unter Umrühren allmälig auf 65° C., dann

¼ Stunde lang auf 75° C. erhitzt, $^1/_{10}$ gekörnte Knochenkohle zusetzt, in das bei 60° C. erhaltene Filtrat das mit etwas Wasser angerührte Stärkmehl nach und nach einträgt und die durch Absetzenlassen geklärte Flüssigkeit eindampft. So dargestellt enthält es noch Zucker.

Eigenschaften des Dextrins. Farblose bis blassgelbe, durchscheinende, feste, amorphe Stücke, von glänzendem, muscheligen Bruch. Spec. Gew. 1,52. Ohne Geruch, von fadem, schleimigen Geschmack. In Wasser zu schleimiger, neutraler Flüssigkeit löslich, die von Jod schwach geröthet (Biot und Persoz), oder dadurch nicht verändert wird (Béchamp).

Löslich in Weingeist von 30 Vol. Proc., unlöslich in Weingeist von 80 Vol. Proc. und darüber. Mit Kupfervitriollösung und überschüssiger KO- oder NaO-lauge vermischt, gibt es lasurblaue Lösung, welche zwar bei'm Stehen in gewöhnlicher Temperatur blau und klar bleibt, aber bei'm Kochen bald rothgelb und trübe wird von ausgeschiedenem Cu^2O. (Lösliches Amylon und reines Gummi arabicum reduciren in alkalischer Lösung das Cu^2O^2 nicht.) Mit verdünnten Mineralsäuren erwärmt, gibt das Dextrin Krümelzucker. Concentrirte NO^5 oxydirt das Dextrin zu Oxalsäure (Gummi arabicum gibt dabei Schleimsäure).

Verdünnter Bleiessig fällt Dextrinlösung nicht, concentrirter Bleiessig gibt damit gallertartige Fällung; ammoniakalischer Bleiessig fällt auch die verdünnte Dextrinlösung.

Bei'm Rösten verbreitet das Dextrin einen Brodgeruch (das geröstete Brod enthält Pyrodextrin).

Kalilauge färbt Dextrin bei'm Erwärmen gelb und braun.

Dextrinlösung wird nicht gefällt durch BaO- und CaO-Wasser, Bleizucker und Gerbsäure (diese Reagentien zeigen durch Fällung einen Amylumgehalt im Dextrin an, ebenso Jod den Kleister durch Bläuung).

Salpetersaures Dextrin = $C^{12}H^8O^8,2NO^5$ oder $C^{24}H^{16}O^{16},4NO^5$ entsteht bei Fällung einer Lösung von 1 Theil Dextrin in 5 Theilen rauchender NO^5 mit concentrirter Schwefelsäure als zäher, in Weingeist löslicher Niederschlag.

Anwendung des Dextrins. Als billiges Ersatzmittel des Gummi arabicum in den Kattundruckereien, zum Verdicken der Beizen, zur Appretur der Farben, zum Tapetendruck; zur Tintebereitung; zur Darstellung von Syrup, als Zusatz zu Backwerk, zu Chocolade u. s. w.

Pyrodextrin = $HO,C^{48}H^{36}O^{36}$ (Gélis). Röstprodukt des Stärkemehls bei 220°—230° C. Eine feste, braune, glänzende Masse, unveränderlich an der Luft, geruch- und geschmacklos, leicht löslich in Wasser zu schleimiger, wie Gummischleim klebender Flüssigkeit von schön sepiabrauner Farbe. Reducirt aus alkalischer Lösung des Cu^2O^2 Kupferoxydul. Wird durch Barytwasser und ammoniakalischen Bleiessig gefällt. Der Niederschlag = $PbO,C^{48}H^{36}O^{36}$. Pyrodextrin findet sich im gerösteten Kaffee und im Röstmalz der Brauer.

Inulin.

Syn.: Helenin, Dahlin, Synantherin.

Formel = $C^{24}H^{20}O^{20},2HO + 4HO$ (Dubrunfaut). Wasserfrei = $C^{24}H^{20}O^{20}$.

Entdeckt 1804 von Valentin Rose. Findet sich in den Wurzeln und Knollen vieler Syngenesisten, so in denen von Inula Helenium, Dahlia variabilis, Helianthus annuus, Cichorium Intybus, Leontodon Taraxacum; sodann in der Eucalyptusmanna.

Abscheidung. Georginenknollen werden gegen Ende März oder Ende November frisch zerrieben, der Saft wird ohne Wasserzusatz sogleich ausgepresst und ruhig hingestellt. Nach einigen Stunden ist er durch Abscheidung des Inulins erstarrt. Man presst das letztere ab, wäscht es mit kaltem Wasser und trocknet es auf Porzellantassen, nicht auf Papier.

Eigenschaften. Weisses Pulver, oder gelbliche, hornartige Masse, die in Wasser gelegt, weiss und zu Milch zertheilt wird. Spec. Gew. 1,462. Rotationsvermögen = 32°,42 links. Löslich in heissem Wasser zu neutraler Flüssigkeit, die durch Jod nicht blau wird. Geht durch längeres Kochen mit Wasser in linksdrehenden, unkrystallisirten, gährungsfähigen Zucker über. Freie Säuren wandeln es leicht in Zucker um. Reducirt Cu^2O^2 zu Cu^2O und gibt mit NO^5 Oxalsäure. Nicht fällbar durch CaO-Wasser.

B. Stickstofffreie Glykogene des Thierkörpers.

Der Pflanzencellulose ähnlich ist das von C. Schmidt 1846 entdeckte und von Berthelot von der Cellulose unterschiedene und benannte Tunicin = $C^{24}H^{20}O^{20}$. Es findet sich in der Hülle der Tunicaten, z. B. der Cynthia papillata und im Mantel der Phallusia mamillaris. Zur Isolirung desselben kocht man die Hüllen mit concentrirter Salzsäure, darauf mit Kalilauge von 1,28 spec. Gew., wäscht mit Wasser und trocknet sie. Das Tunicin erscheint als durchscheinende, weisse, sehr zarte Substanz von der unveränderten Form der Hüllen, ist unlöslich in kochendem Wasser, Weingeist, Aether und Eisessig, schwierig löslich in CuO,H^3N und leicht löslich in concentrirter Schwefelsäure.

Die mit vielem Wasser verdünnte schwefelsaure Lösung des Tunicins gibt nach stundenlangem Kochen gährungsfähigen Zucker. Jodtinctur färbt das Tunicin nur blassgelb; mit Jod und concentrirter Schwefelsäure behandelt, nimmt es aber violette Färbung an.

Dem Stärkemehl entsprechend, aber nicht damit identisch, ist das von Gottlieb in der Euglena viridis (einer im Wasser lebenden Infusorienspecies) entdeckte Paramylon = $C^{24}H^{20}O^{20}$. Es erscheint in weissen Körnern, kleiner als die der Weizenstärke, die durch Jod nicht gebläut, durch Wasser und heisse verdünnte Säuren nicht verändert werden, aber in kochender concentrirter Salzsäure sich lösen; in der Lösung findet sich gährungsfähiger Zucker.

Ein zwischen Amylum und Dextrin die Mitte haltender Körper findet sich in der Leber frisch getödteter Thiere und ist von dem Entdecker Cl. Bernard als Leberglykogen bezeichnet worden. v. Gorup-Besanez und Kékulé fanden für dasselbe die Formel $C^{12}H^{10}O^{10}$, Pelouze $C^{12}H^{12}O^{12}$ und Lochner $C^{12}H^{12}O^{12} + 2HO$. In der Kaninchenleber fand Kékulé 2 Proc. dieses Glykogens. Man gewinnt es durch Auskochen der zerschnittenen Leber mit Wasser und Fällung der abgepressten Brühe mit 5 Volumen Weingeist von 0,810. Die abgeschiedenen gelbweissen Flocken werden ¼ Stunde lang mit concentrirter Kalilauge gekocht, um anhängende N-haltige Verbindungen zu zerstören, die Lösung wird dann mit Weingeist gefällt, der Niederschlag in Wasser gelöst, die Lösung mit Essigsäure angesäuert und durch Weingeist das Glykogen daraus abgeschieden (Bernard). Es erscheint als ein geruch- und geschmackloses, weisses Mehl aus formlosen Körnchen, neutral; mit kochendem Wasser bildet es eine opalisirende Lösung, welche durch Jod rothbraun, hellbraunroth bis violett, selten rein blau gefärbt wird. Unlöslich in Alkohol. Fällbar durch Bleiessig und durch Thierkohle. Reducirt aus alkalischer Lösung das Cu^2O^2 nicht zu Cu^2O. Mit verdünnten Säuren versetzt, klärt sich die wässrige Lösung des Glykogens und liefert gekocht ächten

Krümelzucker. In der Leber findet sich ein Ferment, welches die Lösung des Glykogens ebenfalls in gährungsfähigen Zucker überführen kann. Auch Diastase, Mund- und Bauschspeichel verwandeln dasselbe in Zucker. Das Vorkommen von ächtem Dextrin in den Säften des Thierkörpers ist S. 585 und das Vorhandensein eines dem arabischen Gummi gleichenden Gummis in den Crustaceen etc. ist S. 577 schon angegeben worden.

C. Proteinsubstanzen der Thiere und Pflanzen.

Mit diesem anspruchsvollen Namen, welcher Stoffe ersten Ranges bedeutet, bezeichnet man die stickstoffhaltigen Grundsubstanzen organischer Ernährungsflüssigkeiten und stickstoffhaltiger Pflanzen- und Thiergewebe. Da die Membran der Thierzelle stickstoffhaltig, die der Pflanzenzelle hingegen stickstofffrei ist, so folgt daraus eine massenhaftere Verbreitung der Proteinstoffe im Thierreiche, als im Pflanzenreiche.

Nach ihrem Verhalten zu kaltem und heissen Wasser unterscheidet man:

1) Gerinnbare, eiweissartige Proteinstoffe, Albumide;
2) Lösliche, leimgebende Gewebe, Colloïde und
3) Unlösliche zellige Gebilde, Thiercellulose, elastisches Gewebe, Hornsubstanz und Chitin.

Die Albumide sind leichtlöslich in alkalischer Flüssigkeit, gerinnbar durch Wärme, Säuren oder Fermente. Sie finden sich theils in wässriger Lösung im Thier- und Pflanzenorganismus, theils zu Körnern, Zellen, Fasern, Häuten geformt, sellten krystallisirt (so Haematokrystallin, manche Dottersubstanz und gewisse Gemengtheile des Klebermehls der Getreidesamen). Zu ihnen rechnet man das Albumin, sowohl Thier- als Pflanzenalbumin, die Dottersubstanzen (sog. Vitellin, Emydin, Ichtin, Ichtidin und Ichtulin), das Caseïn der Thiermilch, das Legumin der Hülsenfrüchte und das Gliadin der Cerealien, das Blutfibrin, Muskelfibrin (oder Syntonin) und Nervenfibrin, das Haematokrystallin der Blutkörperchen und das Krystallin der Krystalllinse des Auges; das farbige Haematin, sammt Haemin und Haematoidin des Blutes; die fermentartig wirkenden Stoffe des Magensafts (Pepsin), des Bauchspeichels (Pankreasferment), des Speichels (Speicheldiastase), des Malzes (Diastase), der süssen und bittern Mandeln (Emulsin oder Synaptase) und des Senfsamens (Myrosyn).

Alle Proteinsubstanzen enthalten C, H, N und O, mehre derselben auch etwas Schwefel (0,3 bis 5 Proc. S), einzelne auch sehr geringe Mengen von Phosphor. Auf 1 Aequivalent Stickstoff ($N = 14$) kommen 8 Aequivalente Kohlenstoff ($C = 6$, also $8\,C = 48$) im Albumin der Eier, des Bluts und Fleisches, im Syntonin, Caseïn und Chondrin; auf N hingegen nur $7^3/_7$ C im Blutfibrin; auf N nur 7 C in den Hornsubstanzen und Haaren und auf N nur $6^1/_3$ C im Leim (Liebig). Es muss sonach bei Umwandlung des Albumins in leimgebendes Gewebe, in Thiercellulose und in Blutfibrin Kohlenstoff in Form einer stickstofffreien Substanz (etwa in Form von Fett, oder Zucker, oder C^2O^4) austreten.

Der Schwefelgehalt in 100 Theilen der Proteinsubstanz beträgt nach Rüling im Thieralbumin 1,566 Theile, im Pflanzenalbumin nur 0,880, im Blutfibrin 1,456, im Krystallin 1,165, in der Krystalllinse 1,119, im Weizenkleber 1,057, im Caseïn 0,910, im Legumin 0,531, in Knorpeln 0,651, in Hausenblase 0,598 und in Schweinsblase nur 0,308 Procent. Bei den Albumiden und der Hornsubstanz wird durch Kochen mit Alkalien und Ansäuern mit HCl HS entwickelt; Horn entwickelt schon bei'm Kochen mit Wasser HS.

Mulder's Formel für das hypothetische Proteïn, das angebliche Radical der Proteïnsubstanzen, war $C^{36}H^{25}N^4O^{10}$, das angebliche Proteinoxyd sollte $= C^{36}H^{25}N^4O^{11}$ und das sogenannte Proteïntrioxyd $= C^{36}H^{25}N^4O^{13}$; Schwefel und

Phosphor sollten damit als Sulfamid und Phosphamid verbunden sein etc. Liebig zeigte die Haltlosigkeit dieser Hypothesen.

Lieberkühn's Formel für das Thieralbumin = $C^{144}H^{113}N^{18}O^{46}S^{2}$. Nach Schwarzenbach (Ann. Ch. und Pharm. Febr. 1865) hat das Caseïn das halbe Mischungsgewicht des Thieralbumins, denn der Niederschlag, welchen das letztere mit Platincyanürcyankalium gibt (PtCy + HCy + Albumin) enthält 5,57 Procent Platin, während der analoge Caseinniederschlag 11,173 bis 11,346 Procent Platin enthält. Schwarzenbach fand in Caseïn 0,9 bis 1,1 Procent S und im Albumin des Hühnereiweisses 1,85 bis 2,2 Procent S. Auf 1 Aequivalent Schwefel berechnet H. Ludwig für das Caseïn die Formel $C^{144}H^{111}N^{18}O^{45}S = C^{144}H^{113}N^{18}O^{46}S^{2} - (HO + HS)$. Für das Chitin passt die Formel $2(C^{16}H^{14}NO^{11}) = C^{32}H^{28}N^{2}O^{22}$.

Chlorwasser fällt die Lösungen der Albumide und der Colloide; Jod färbt sie nur gelb bis braun. Salpetersäure färbt sie gelb (durch Bildung von Xanthoproteinsäure; durch $H^{3}N$ wird die Farbe orange). Essigsäure löst viele Albumide (nicht die Thiercellulose, nicht den Schleim); diese Lösungen werden durch Salpetersäure, Gerbsäure und Kalium eisencyanür gefällt. Eine Lösung des salpetersauren $Hg^{2}O + HgO$, die noch NO^{3} enthält, färbt die Proteïnsubstanzen roth (Lassaigne, Millon).

Mit concentrirter Salzsäure gekocht, geben die Eiweisskörper violette Lösungen (Bourdois und Caventou, Dumas). Dieselbe Färbung tritt ein, wenn sie mit Zucker und concentrirter Schwefelsäure behandelt werden (Fr. Schulze); ähnlich verhalten sich nach Pettenkofer die Gallensäure und das Olein.

Die Proteinsubstanzen sind nicht unzersetzt zu erhitzen; sie zerlegen sich dabei unter Bildung flüchtiger, stinkender Producte (Thieröl, Thiertheer etc., siehe S. 339) und hinterbleibende Stickstoffkohle (Thierkohle). Alkalien sind kräftige Lösungsmittel der Proteinstoffe, selbst der härtesten Thierzellgebilde, wie des Horns und der Haare.

Durch Einwirkung starker Alkalien und Säuren werden die Proteinstoffe zerlegt unter Bildung von Ammoniak, extractiven Substanzen und krystallisirbaren, stickstoffhaltigen Spaltungsprodukten, wie Glykokoll $C^{4}H^{5}NO^{4}$, Leucin $C^{12}H^{13}NO^{4}$ und Tyrosin $C^{18}H^{11}NO^{6}$ (siehe S. 501).

Bei Behandlung mit MnO^{2} und HO,SO^{3} geben sie flüchtige Säuren (Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter-, Valerian-, Capron- und Benzoësäure), Aldehyde dieser Säuren (Bittermandelöl, gemeinen Aldehyd etc.) und Nitrile derselben (z. B. Valeronitril).

Bei Einwirkung des Königswassers entsteht aus Eiweiss unter andern auch Fumarsäure.

Hinsichtlich der Constitution der Proteinsubstanzen verdient die zuerst von Sterry Hunt schon 1848 ausgesprochene Ansicht Erwähnung, dass sie Amide der stickstofffreien Glykogene sein möchten, Amide des Zuckers, des Gummis und der Cellulose. In der That erhielt Schützenberger bei Erhitzung dieser 3 zuletzt genannten Pflanzenstoffe mit $H^{3}N$ in verschlossenen Glasröhren stickstoffhaltige Verbindungen, die durch Gerbsäure fällbar waren und Boedeker u. A. fanden unter den Zersetzungsproducten des Knorpels gährungsfähigen Zucker.

Thierzellstoff.

Zellen setzen nicht nur in den ersten Lebensperioden den Leib der höheren und der meisten niederen Thieren für sich allein zusammen, sondern bilden auch die höheren physiologischen Elementartheile des vollendeten Körpers fast ganz aus sich hervor. Selbst im erwachsenen Thiere finden sich noch an vielen Orten einfache Zellen. Die Grundform der Zellen ist die Kugel (z. B. bei

Fettzellen) oder die Linse (bei Blutzellen); sie kommt den jungen und in den Flüssigkeiten schwimmenden Zellen zu. Sodann finden sich polygonale Zellen (im Pflasterepithel), kegel- und pyramidenförmige (im Flimmerepithel), cylindrische (im Cylinderepithel), spindelförmige (die contractilen Faserzellen), plättchenförmige (die Epidermisplättchen) und sternförmige (manche Nervenzellen). Die Zellmembran ist structurlos, meist sehr zart, seltener ziemlich fest. Sie besteht aus stickstoffhaltiger Substanz, die bei jungen Zellen unzweifelhaft eine in Essigsäure und verdünnter Natronlauge lösliche Proteinsubstanz ist. Später wird die Membran bei vielen Zellen schwerlöslich in alkalischer Lauge und fast unlöslich in Essigsäure. Die Substanz der älteren Thierzellen zeigt ähnliches chemisches Verhalten, wie die des elastischen Gewebes (Donders); die Substanz der Membran der Blut- und Eiterzellen, der tiefsten Epidermis- und der Epithelialzellen steht dem Fibrin weit näher als der elastischen Substanz (Lehmann).

Der flüssige Zellinhalt enthält bald Albumin, Extractivstoffe, Salze, bald Fetttröpfchen, häufig stickstoffhaltigen Schleim, der auf Zustaz von Wasser oder verdünnter Säuren niederfällt. Die Blutzellen enthalten Hämatokrystallin und Hämatin.

Der Zellenkern (nucleus) ist bläschenförmig. Zuweilen zeigen die Zellenkerne einen Inhalt, so im Sperma die Samenfäden. Die Membran des Zellenkerns ist N-haltig, langsam löslich in alkalischen Laugen und wird von verdünnten Mineralsäuren und Essigsäure nur wenig angegriffen. Der Zellenkern enthält in seinem Innern noch ein kleineres Körperchen, das Kernchen (nucleolus), dessen Membran eine Proteinverbindung sein kann und dessen Inhalt wohl aus Fett besteht (Kölliker).

Die Membran der organischen Faserzellen, das Sarkolemm der animalen Muskelfaser (unlöslich in Salzsäure, unlöslich bei der Verdauung), die Membranen der Fettzellen, der Ganglienzellen und Nervenscheiden, der Knorpel- und Knochenzellen besitzen die Eigenschaften der Thierzellsubstanz. Aus allen Horngeweben können die Zellen durch Auflösung der Intercellularsubstanz mittelst stärkerer Alkalien oder Säuren isolirt werden, so namentlich auch aus dem sog. Fischbein der Cetaceen.

Eigenschaften der Thierzellsubstanz. Farblos, durchsichtig, structurlos, stark lichtbrechend, elastisch. Dichter als Wasser. Unlöslich in kaltem Wasser, schwerlöslich in siedendem. Die concentrirte Abkochung gelatinirt nicht. Schwerlöslich in Kali- und Natronlauge zu gelatinirender Flüssigkeit, Essigsäure fällt diese Lösung, ohne den Niederschlag wieder aufzulösen. Die Membran der Thierzellen schwillt in verdünnten Alkalien und Säuren auf. In verdünnten Mineralsäuren ist sie schwerlöslich. Starke NO^5 färbt sie gelb, auf H^3N-zusatz orange. Salpetersaures Hg^2O-HgO färbt sie roth. Sie wird durch kochende Salzsäure nicht violett, ebensowenig durch Zucker und concentrirte Schwefelsäure (Lehmann).

Das Oberhautgewebe tritt als Horngewebe und als Epithelialgewebe auf, das erstere mit verhornten Zellen, letzteres mit weichen kernhaltigen Zellen. Zu dem Horngewebe gehören die Epidermis, die Nägel, Hörner, Hufe, Klauen, Krallen, Stacheln, Schilder, Platten, Borsten, Haare, Federn und die verhornten Schleimhautexcrescenzen der Thiere. Die Epidermis zeigt unter allen Oberhautgebilden den geringsten Schwefelgehalt (0,74 bis 0,88 Procent S), während die Haare daran am reichsten sind (Menschenhaare 4 bis 5,7 Procent S). Während Hornspähne, mit concentriter Essigsäure gekocht, gallertartig werden, ist die Substanz der Haare selbst in kochender Essigsäure unveränderlich. Der hohe Schwefelgehalt der Haare ist die Ursache, dass sich helle Haare mit Bleisalzen schwärzen. Der Fäulniss wiederstehen die Haare besser, als irgend ein anderer Theil des Körpers.

Die Haare sind sehr elastisch und sehr hygroskopisch. Sie enthalten ein heller oder dunkler gefärbtes Fett und hinterlassen bei der Verbrennung 1 bis 2 Procent Asche, worin CaO, Fe^2O^3, Mn^2O^3, PO^5 und SiO^2 vorhanden sind. Chlor bleicht die Haare.

Die Wolle, das krause Haar des Schafs, ist an ihrer Oberfläche mit Schüppchen, den Oberhautzellen, bedeckt. Eben geschorene Wolle enthält den sog. Schweiss, ein Gemenge fetter Stoffe, welches die Wolle gegen Motten schützt (gewöhnliche Wolle enthält bis 33 Proc., Merinolammwolle bis 59 Proc. davon). Man entschweisst sie durch Waschen mit Seifenwasser, gefaultem Harn, Schwefelkohlenstoff etc. Die Löslichkeit der Wolle in alkalischer Lauge unterscheidet sie von Baumwolle und Leinenfaser und ihr Schwefelgehalt von der Seide.

Die Vogelfedern geben 3 bis 5 Procent Asche, darin reichlich Kieselerde. So gibt z. B. die Fahne weisser Gänsefedern 3,83 Procent Asche, die in 100 Theilen 38,5 Theile SiO^2 enthält (v. Gorup-Besanez).

Es enthalten 100 Theile:

	C	H	N	O	S	
Menschennägel . . .	51,00	– 6,94	–17,51	–21,75	–2,80	(Mulder);
Pferdehuf	51,10	–6,77	–17,28	–20,15	–4,60	(Mulder);
Kuhklauen	51,10	–6,88	–17,29	–20,25	–4,60	(Mulder);
Kuhhorn	50,91	–6,74	–16,23	–22,75	–3,37	(Tilanus);
Menschenhaare . . .	50,65	–6,36	–17,14	–20,85	–5,00	(von Laer);
Schildpatt	54,89	–6,56	–16,77	–19,56	–2,22	(Mulder);
Epidermis der menschlichen Fusssohle . .	51,04	–6,80	–17,22	— 24,94		(Scherer);

Thierschleim.

Derselbe ist nach Donders und Schrant ein Product der Metamorphose des Inhaltes der Epithelialzellen; nach Scherer und Virchow hingegen ein solches der allmähligen Auflösung der ganzen Thierzelle. Auch ohne Vermittelung von Zellen entsteht nach ihnen Schleim aus der Verflüssigung von colloiden und knorpeligen Substanzen.

Der bloss aufquellende Schleim macht selbst in Mengen von kaum 1 Procent das Wasser so zähe, dass es sich in Fäden ziehen lässt. Er löst sich leicht in Alkalien, nicht in Essigsäure. Kochende verdünnte Mineralsäuren lösen ihn auf; die Lösung wird durch Gerbsäure gefällt. Auch Pikrinsäure ist ein empfindliches Reagenz auf Schleim. Der Ochsengallenblasenschleim enthält nach Kemp: C = 52,46, H = 7,64, N = 14,46 und O = 25,44. (Kleine Mengen von O sind durch S ersetzt). Alkohol fällt den Schleim.

Der lösliche Thierschleim gerinnt bei'm Kochen seiner wässrigen Lösung durchaus nicht, wird durch Alkohol daraus gefällt, ebenso durch Essigsäure; er ist selbst in kochender Essigsäure nicht löslich. NO^5, HCl, SO^3 und PO^5 fällen denselben; ein Säureüberschuss löst ihn wieder auf. Bleiessig fällt den Schleim ebenfalls; keine Fällung durch HgCl, Kaliumeisencyanür, Bleizucker, Gerbsäure. Scherer fand darin keinen Schwefel, sondern C = 51,10, H = 6,97, N = 12,82 und O = 28,11 Procent.

Der Thierschleim wirkt fermentartig; so wirkt Mundspeichel zuckerbildend auf Stärkekleister, der Gallenblasenschleim vermag die Säuren der Galle rasch zu zersetzen und Harnblasenschleim veranlasst die rasche Umsetzung des Harnstoffs in Kohlensäure und Ammoniak.

Die **Substanz des elastischen Gewebes**, der elastischen Bänder, Membranen und Gefässhäute, z. B. die gereinigte elastische Faser der Arterienhaut wird selbst durch 60stündiges Kochen mit Wasser kaum verändert. Aber mit Wasser im Verschlossenen bei 160° C. 30 Stunden lang er-

hitzt, gibt sie eine nach Leim riechende, aber nicht gelatinirende Flüssigkeit, die durch HgCl, Jodlösung, Gerbsäure und Pikrinsäure gefällt wird. Erst nach tagelanger Erwärmung mit Kalilauge quillt sie zu Gallerte auf. Kalte concentrirte Essigsäure wirkt kaum darauf; nach taglangem Kochen löst sie sich allmählig darin auf.

Getrocknetes, dann geraspeltes Nackenband, durch Kalilauge, Essigsäure, Wasser, Alkohol und Aether ausgezogen, enthält nach Tilanus:

$$C = 55{,}65,\ H = 7{,}41,\ N = 17{,}74 \text{ und } O = 19{,}20 \text{ Procent.}$$

Zollikofer erhielt daraus durch Kochen mit verdünnter SO^3 (2 Theile HO, SO^3 + 3 Theile HO) Leucin, aber kein Glykokoll.

Chondrin oder Knorpelleim.

Kocht man geschnittene Knorpel in offenen Gefässen mit Wasser, so bedarf es tagelangen Kochens, im Papin'schen Topfe hingegen, unter 2 bis 3 Atmosphäre Druck nur 1 Stunde dauernden Kochens, um das Chondrin zu lösen. Die im Wasserbade eingedampfte Lösung hinterlässt das rohe Chondrin, das durch Ausziehen mit kaltem Wasser und kochendem Alkohol, durch Fällung mit Essigsäure etc. gereinigt wird (Hoppe).

Eigenschaften. Fast farblose, amorphe, spröde Masse, löslich in kochendem Wasser; bei'm Erkalten gelatinirt die Lösung. Durch längeres Kochen derselben verliert sie ihre Fähigkeit zu gelatiniren und scheidet unlösliche Flocken ab. Sie wird gefällt durch Chlorwasser, Gerbsäure, Essigsäure, Alaun, Fe^2Cl^3, schwefelsaures Fe^2O^3 und essigsaures Bleioxyd.

Der Niederschlag durch Essigsäure ist essigsäurefrei. Die meisten Mineralsäuren fällen das Chondrin. Mit Salzsäure gekocht, liefert das Chondrin gährungsfähigen Zucker (Gerhardt, Bödecker und Fischer).

Mit Kalilauge behandelter Knorpel (Chondrogen) gibt, nach Entfernung des Kalis mit Wasser gekocht, kein Chondrin mehr, sondern ächtes Glutin (Schultze). C. Trommer fand (wie früher schon Friedleben), dass auch mit verdünnter HCl oder verdünnter SO^3 oder PO^5 behandelter wahrer Knorpel nicht mehr die Chondrin-, sondern nur die Glutinreaction gibt. Entzieht man aber dem Knorpel alle Säure durch Ammoniak, so gibt jetzt die Abkochung die Chondrinreactionen. (Die Abkochungen ganz säurefreien Knochenknorpels, des sog. Osseins, verhalten sich hingegen wie Glutinlösung). Der Leim aus den Knochen der Knorpelfische verhält sich wie Chondrin, gelatinirt aber nicht.

Rochleder und Meyer erhielten bei'm Kochen von Hühnereiweiss mit HCl Chondrin neben anderen Produkten.

Scherer fand im Rippenknorpel (im Chondrogen)

$$C = 50{,}9,\ H = 6{,}9,\ N = 14{,}9,\ O\ (+\ S) = 27{,}3 \text{ Procent;}$$

Mulder im Chondrin: $C = 49{,}9$, $H = 6{,}6$, $N = 14{,}5$, $O = 28{,}6$ und $S = 0{,}4$ Procent. Chondrin ist sonach stickstoffärmer als Glutin.

Wilkens fand im Chondrin 0,52 Procent Schwefel.

Die Membranen der Knorpelzellen lösen sich bei'm Kochen mit Wasser nicht auf, wohl aber die sog. Knorpelkapseln (die secundären Membranen der Knorpelzellen) und die Knorpelgrundsubstanz oder Intercellularsubstanz, welche Chondrin in Lösung geben.

Gemeiner Leim oder Glutin.

Syn.: Knochenleim, Sehnenleim, Bindegewebsleim, Fischleim, Leim schlechthin

Gewinnung. Man kocht Bindegewebe (z. B. Abfälle ungegerbter Häute, die vorher mit Kalkmilch behandelt, dann gewaschen worden sind), oder Sehnen, Kalbsfüsse, Hirschhorn, Hausenblase, Fischschuppen oder Ossein (d. i. die durch kalte verdünnte HCl vom phosphorsauren Kalk befreite organische Substanz der Knochen) mit Wasser und concentrirt die colirte Flüssigkeit in Kesseln mit doppeltem Boden durch Dampfheitzung. Die bei'm Erkalten zu consistenter Gallert erstarrte Masse wird zu Tafeln zerschnitten und diese werden auf aus Bindfaden verfertigten Netzen, die in Rahmen ausgespannt sind, auf lichten und luftigen Böden getrocknet, wobei die Leimblätter öfters gewendet werden. Das Austrocknen beendigt man in geheitzten Trockenkammern. Aus Lederabfällen lässt sich nach Entfernung der Gerbsäure mittelst Natronlauge oder Kalkmilch ebenfalls Leim gewinnen (Stenhouse und Johnson). Chemisch rein erhält man das Glutin durch Eindampfen einer filtrirten Hausenblasenlösung, Einfüllen der durch Abkühlen zu Gallert erstarrten Masse in einen Leinensack und Einhängen desselben in kaltes Wasser, welches man mehre Male erneuert, bis alle löslichen Substanzen durch Osmose ausgelaugt sind. Die Gallerte wird nun in Wasser von 50° C. gelöst, filtrirt und die Lösung zur Trockne verdampft.

Eigenschaften des reinen Glutins. Amorphe, farblose, bis gelbliche, harte, hornartig bis glasig spröde Masse, ohne Geruch und Geschmack, in kaltem Wasser nur aufquellend, ohne sich zu lösen, in siedendem Wasser aber zu schleimiger, klebender Flüssigkeit löslich, die bei'm Erkalten zu Gallerte erstarrt. Durch längeres Kochen verliert die wässrige Glutinlösung die Eigenschaften zu gelatiniren. Die wässrige Lösung des Leims wird gefällt durch Gerbsäure, Chlorwasser, Alkohol, $PtCl^2$ und HgCl (durch letzteres nur bei Zusatz von einigen Tropfen HCl; der Niederschlag löst sich in mehr HCl wieder auf); keine Fällung bewirken die Mineralsäuren, Essigsäure, die Quecksilberoxyd- und Oxydulsalze, AgO-CuO-PbO-Eisensalze, Alaun und Blutlaugensalz. Bei der trocknen Destillation liefert der Leim kohlensaures Ammoniak, H^4NS,H^4NC^2N, Methyl-

amin, Dimethylamin, Trimethylamin, Butyl- und Amylamin, Pyridin, Picolin, Lutidin, Parvolin, Pyrrol etc. im Destillate und Stickstoffkohle im Rückstande. Mit alkalischen Laugen oder mit mässig verdünnter SO^3 gekocht, gibt er Glykokoll, Ammoniak etc. Mit MnO^2 und SO^3 destillirt flüchtige fette Säuren, ihre Aldehyde und Nitrile, sowie ein nach Zimmtöl riechendes ätherisches Oel.

Es enthalten 100 Theile:

	C	H	N	O (incl. S)		
Ossein aus Ochsenknochen	49,21-50,4 —	6,5-7,79 —	16,9-17,86 —	25,14-26,2	Proc.	(Frémy);
Leim aus solchem Ossein	50,0 —	6,5 —	17,5 —	26,0	„	(Frémy);
Leim aus Hirschhorn	50,05 —	6,64 —	18,39 —	24,92	„	(Mulder);
Kalbssehnen	50,9 —	7,2 —	18,3 —	23,6	„	(Scherer);
Sehnenleim	50,2 —	6,7 —	17,9 —	25,2	„	(Marchand);
Hausenblase	50,56 —	6,90 —	18,79 —	23,75	„	(Scherer);
Fischleim	50,76 —	6,64 —	18,31 —	24,29	„	(Mulder).

Der Schwefelgehalt des Leims = 0,58 Procent (Schlieper).

Der käufliche Leim enthält zuweilen Bleiweiss beigemengt.

Leimgebende Gewebe.

Physiologisch vereinigt man die Hüll-, Stütz- und Bindesubstanzen zu einer Gruppe, weil sie im Thierreiche häufig einander vertreten. Zu den Hüllsubstanzen zählt man Lederhaut, Schleimhäute, Faserhäute, Muskelscheiden, Nervenscheiden, Drüsenscheiden und Gefässwände. Zu den Stützsubstanzen die Knochen, Knorpel und Bänder des inneren Skeletts, sodann das äussere Skelett, mit Ausnahme der zu den Hornsubstanzen und Chitingebilden gehörigen Theile; zu den Bindesubstanzen, welche die Verbindungs- und Ausfüllmasse zwischen den einzelnen Organen und Organtheilen in sich fassen, gehören das lockere Bindegewebe, die Sehnen, das Fettgewebe, das Knochenmark etc. Die Grundsubstanz des Bindegewebes ist entweder leimgebend, oder sie liefert Chondrin oder ähnliche, noch wenig untersuchte Substanzen.

Das eigentliche Bindegewebe erscheint gewöhnlich als faseriges und zerfällt in kleinere Abtheilungen, die Bindegewebsbündel, von denen jedes wieder aus feinen Fäserchen, den Bindegewebsfibrillen besteht, die durch ihren geringen Durchmesser ($^1/_{2000}$ bis $^1/_{3000}$ Linie), ihre blasse Farbe, ihr gleichartiges Ansehen und den Mangel jeder Streifung von den Muskelfibrillen sich unterscheiden.

Die Lederhaut besteht aus einem dichten Filz von Bindegewebsbündeln, der an der Oberfläche und in den Hautwärzchen einem undeutlich fibrillären, zum Theil selbst mehr homogenen Gewebe Platz macht und eine grosse Zahl feinerer und stärkerer elastischer Netze, zum Theil auch Saftzellen, so wie sehr zahlreiche Gefässe und Nerven zwischen sich enthält. Die Lederhaut trägt an ihrer äusseren Fläche die Hautwärzchen und wird hier von der Epidermis bedeckt, mit welcher sie zusammen die äussere Haut bildet. Durch ein weiches, meist sehr fettreiches Gewebe, das Unterhautbindegewebe oder die Fetthaut (Panniculus adiposus) ist sie von den tieferen Theilen getrennt (Kölliker).

Die Thierhaut trocknet im unbearbeiteten Zustande zu einer harten, zerbrechlichen Masse ein, die leicht von Wasser durchweicht wird und im feuchten Zustande bald fault. Durch Einlegen der enthaarten Häute in gerbsäurehaltige Flüssigkeiten, oder in kochsalzhaltige Alaunlösung oder durch Behandlung derselben mit Fett wird sie in Leder verwandelt. In dieser Form bleibt dann die Haut geschmeidig, fault nicht mehr und ist für Wasser weniger durchdringlich.

Die Gerberei mit Lohe heisst Rothgerberei, die Lederbereitung mittelst Alaun und NaCl Weissgerberei und die mit Fett die Sämischgerberei. Zum Entfernen der Haare und der eiweissartigen Substanzen der Lederhaut dient der Kalk; ebenso zur Pergamentbereitung.

Ueber die Hausenblase (Ichtyocolla) vergl. Bd. I. S 457—459. Nach Redwood gibt gute Hausenblase nur ½ Procent Asche bei'm Verbrennen.

Die organische Substanz der Knochen, von Frémy, Robin und Verdeil Osseïn genannt, isolirt man durch Einwirkung einer sehr verdünnten Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur auf die Knochen und mehrmaliges Erneuern des salzsauren Wassers, bis aller phosphorsaure Kalk ausgezogen ist. Darauf wäscht man die Stücke mit kaltem Wasser, mit schwachem ammoniakalischen Wasser, zuletzt mit reinem Wasser, mit Weingeist und Aether und trocknet die hinterbleibende Substanz.

Das Osseïn ist im Wasser nach längerem Kochen völlig zu Leim löslich. 1 Gramm Osseïn liefert genau 1 Gramm Leim. Bei Gegenwart von Säuren geschieht die Ueberführung in Leim ungemein rasch, aber der erhaltene Leim hat geringere Klebkraft, als der mit reinem Wasser erhaltene.

Das Osseïn ist nur mechanisch mit phosphorsaurem Kalk gemengt in den Knochen vorhanden. Das Osseïn aus Knochen von Thieren der verschiedensten Klassen und vom verschiedensten Alter besitzt ein und dieselbe Zusammensetzung, so z. B. das aus Kalbs-, Ohreulen- und Karpfenknochen gewonnene. Neben phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk zieht Salzsäure auch gegen 2 bis 3 Procent organischer Substanz aus den Knochen. Der in den Knochen vorhandene phosphorsaure Kalk besitzt die Formel $3CaO,PO^5$; zu diesem kommen dann noch reichliche Mengen von kohlensaurem Kalk, nämlich in 100 Theilen Knochen auf 28 Theilen Osseïn 62 Theile $3CaO,PO^5$ und 10 Theilen CaO,CO^2, oder annähernd $(CaO,CO^2) : 2(3CaO,PO^5)$.

Die Menge der phosphorsauren Talkerde in den Knochen erreicht kaum 1,5 Procent. Da sich etwa 0,1 Procent Ammoniak in den unveränderten Knochen findet, so ist dieses wohl als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde darin vorhanden. Fluorcalcium findet sich in frischen Knochen nur in sehr kleiner Menge, reichlicher in fossilen Knochen, die mitunter noch viel Leim geben, noch mehr phosphorsauren Kalk und kohlensauren Kalk enthalten als die frischen Knochen (wegen Verminderung des Osseingehalts) und viel eingelagerte Kieselerde.

Siedendes Wasser zieht aus frischen Knochen neben etwas erzeugtem Leim kleine Menge von NaCl, NaO,SO^3 und $2NaO,PO^5$. Diese Salze findet man nur zum Theil in der Knochenasche wieder, weil das NaCl durch die Gluht verjagt und das NaO,SO^3 durch die Kohle zu NaS reducirt worden ist.

Das kohlensaure Natron, welches in der Knochenasche in kleiner Menge vorkommt, entstand durch Verbrennung organischsaurer Natronsalze der frischen Knochen. Die schwammigen Partien der Knochen geben weniger Asche, als die dichten Partien desselben Knochens.

Die Knochenfische z. B. Hechte und Karpfen, besitzen Knochen, die sich in chemischer Beziehung wie die der Säugethiere verhalten.

Die Knorpelfische z. B. die Rochen, enthalten in ihren Knochen weniger Kalksalze als die Knochenfische.

Die Knorpel der Lampreten geben nur einige Procente Asche, die hauptsächlich aus NaO,CO^2 besteht.

Die Fischschuppen enthalten eine organische Substanz, die bei'm Kochen mit Wasser Leim gibt und deren Zusammensetzung die gleiche, wie die des Osseins ist.

Die Geweihe der Wiederkäuer unterscheiden sich in ihrer chemischen Beschaffenheit auf das Bestimmteste von den Hörnern der Thiere; ihre Substanz besitzt die grösste Aehnlichkeit mit derjenigen des schwammigen Theiles der Knochen. Die Menge der Asche ist im jungen Geweih geringer als im älteren; im Geweih des Hirsches 58,8 Procent $3CaO,PO^5$ und 6,1 Procent CaO, CO^2. Bei'm Kochen mit Wasser geben sie Leim. Ueber das officinelle Cornu Cervi raspatum (die weisslichgrauen Drehspähne der abgeworfenen Geweihe des männlichen Hirsches Cervus Elaphus), welches gegen 27 Procent leimgebendes Gewebes enthält, vergleiche Bd. I. S. 441.

Das Zahnbein oder Elfenbein ist als eine Modification des Knochengewebes zu betrachten, in welchem statt vereinzelter Knochenhöhlen lange Kanäle, die Zahnkanälchen, sich finden. Zahnbein und Zahncäment zeigen fast dieselbe Zusammensetzung wie die Knochen; ihre organische Substanz ist leimgebend, ihre anorganische besteht aus phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk.

Der Schmelz der Zähne hingegen enthält nur 2 bis 3 Procent organischer Substanz, die keinen Leim gibt und Säuren und Alkalien kräftig wiedersteht. Die anorganischen Bestandtheile sind 90 Procent $3CaO,PO^5$, 3 bis 4 Procent CaO,CO^2 und Spuren von Fluorcalcium. Der sogenannte Weinstein der Zähne enthält hauptsächlich phosphorsauren Kalk.

Seidensubstanz.

Syn.: Sericin, Seidenleim, Fibroïn.

Die Seide entsteht aus dem in feine Fäden ausgezogenen, an der Luft schnell erhärtenden Speichel der Seidenraupe (Bombyx mori). Letztere webt sich aus den Seidenfäden einen länglicheiförmigen, in der Mitte etwas eingeschnürten, zolllangen, halbzollbreiten Cocon, von weisser, gelblicher bis grünlicher Farbe. Bei'm Aufhaspeln liefert derselbe (nach Messungen von Malpighi und Lionnet) einen oft 900 Fuss langen Seidenfaden. Nach Aussen ist der Seidencocon mit einer lockeren, netzartig verfilzten Hülle umgeben, welche zu Floretseide verwendet wird; dann folgt der 4- bis 5fach übereinandergewickelte Seidenfaden (feine Seide), der sich bis auf die innerste Schicht abhaspeln lässt; letztere gibt die Seidenwatte. Die zähe Flüssigkeit, aus welcher die Seide entsteht, der Raupenspeichel, wird in dem Spinnorgan, 2 sehr langen, blinden Röhren abgesondert, die an den Seiten des Darms hin und hergewunden liegen und fast die ganze Bauchhöhle ausfüllen. Vorn öffnen sie sich, dicht neben einander, jede in einer kleinen Warze, ausserhalb der Unterlippe. Aus diesen beiden Warzen dringt der flüssige Saft hervor, erhärtet an der Luft sogleich, beide Fäden kleben aneinander und bilden so den Seidenfaden, der bei Betrachtung unter dem Mikroskop deutlich die beiden aneinander geklebten, plattgedrückten Fädchen erkennen lässt. (Ein sog. Seidenfaden des Handels ist aus 5 bis 24 Coconfäden zusammengedreht).

Seidensaft. Die frisch aus dem Körper der eben am Einspinnen begriffenen Raupen genommenen Seidenschläuche sind taubenfederkieldick, strotzend mit dem bernsteingelben, glasartig durchsichtigen, zähen Safte erfüllt. Mit

Wasser übergossen, färben sie dasselbe goldgelb und damit gekocht geben sie ihren Inhalt an dasselbe ab. Die wässrige Lösung schäumt bei'm Kochen stark, ohne im Mindesten zu gerinnen, reagirt völlig neutral, erstarrt, in einem verschlossenen Glase 36 Stunden sich selbst überlassen zu einer zitternden Gallerte, die mit mehr Wasser geschüttelt selbst bei'm Kochen sich nicht völlig wieder löst. Ein Tropfen der heissen Lösung, von einem Glasstabe herabfallend, liefert während des Fallens einen Seidenfaden, an welchem der Rest des Tropfens hängen bleibt. Fügt man zu der frischen wässrigen Seidensaftlösung einen Tropfen verdünnter Säure (Essigsäure, HCl, SO^3 oder NO^5) so scheidet sich die Seide als ein flockiges, zähes, zusammengeballtes Gerinnsel an der Oberfläsche der Flüssigkeit ab, welches sich bei weiterem Säurezusatz in der Kälte nicht wieder löst. Hat man aber sogleich viel Essigsäure zugemischt, so bleibt das Gemisch völlig klar und dünnflüssig und erstarrt erst nach einigen Stunden zur Gallerte. Gerbsäurelösung oder Galläpfelaufguss geben einen flockigzähen Niederschlag, ähnlich dem gerbsauren Leim. Bleizucker und Kupfervitriol bewirken darin gallertartige Gerinnung. Keine Fällung durch Kalkwasser, Alaun, Kaliumeisencyanür, HgCl, salpetersaures AgO, unterchlorigsaures Natron nebst HCl. Mit concentrirter HCl gekocht, gibt der Seidensaft eine schmutzigviolette Lösung. Eingetrocknet, liefert er einen weissen schaumigen Rückstand, der bei'm Erhitzen unter Geruch nach versengten Federn verbrennt. Der frische Seidenstoff steht sonach in seinen Eigenschaften zwischen Chondrin und Glutin; er enthält noch kein Glutin und auch kein Eiweiss. (Nach Versuchen mit in Jena durch Trentovius gezüchteten Seidenraupen. H. Ludwig).

Rohseide. Sie gibt an HCl-haltigen Alkohol ihren gelben oder grünlichen Farbstoff und etwas Fett ab, (im Ganzen gegen 3 Procent) und wird weiss (Wagner).

Kocht man die rohe Seide des Cocons mit Wasser aus und concentrirt die Abkochung, so bleibt ein bräunliches, schleimiges, nicht gallertartiges Extract, welches durch Gerbsäure, Cl-wasser und essigsaures Bleioxyd dick gefällt wird. Keine Fällung durch NO^5, Essigsäure, Alaun, Kaliumeisencyanür und HgCl. Mit Kalilauge gekocht, dann mit HCl angesäuert, keine Entwickelung von HS; die saure Lösung wird noch durch Gerbsäure gefällt. Der in kochendem Wasser unlösliche Theil der Rohseide wird selbst von kochender verdünnter Essigsäure nicht merklich angegriffen; mit concentrirter Essigsäure erhitzt, lösst sich ein Theil der Seide und die Flüssigkeit erstarrt bei'm Erkalten zu dichter Gallerte. Mit Wasser verdünnt und erhitzt, löst sich diese wieder auf und verhällt sich gegen Reagentien wie eine Lösung des gemeinen Leims; sie wird gefällt durch Chlorwasser und Gerbsäure, nicht durch NO^5, Alaun, essigsaures PbO, Kaliumeisencyanür; sie ist frei von Schwefel (H. Ludwig und E. Pfeiffer).

Die in Wasser, Weingeist und verdünnter Essigsäure unlösliche Seidenfaser (Mulders Fibroïn, Schlossbergers Sericin) enthält nach Mulders Analysen:
47,97 bis 49,27 Procent C, 6,50 bis 6,61 Procent H, 17,02 bis 17,67 Procent N und 26,72 bis 27,21 Procent O; sie hat sonach eine dem gemeinen Leim gleiche Zusammensetzung. Rohseide gibt 0,3 Procent Asche worin NaO,CaO,MgO, Mn^2O^3,Fe^2O^3,HCl,SO^3,PO^5,CO^2 vorhanden sind (Mulder).

Zur Unterscheidung von Seide und Wolle dient ausser der mikroskopischen Betrachtung Lassaignes Probe, indem man das fragliche farblose oder auf passende Weise von seinen anhängenden färbenden Theilen befreite Gewebe mit einer kalischen Bleioxydlösung behandelt, wodurch reine Seide (da sie frei von S ist) nicht gefärbt wird, während die schwefelreiche Wolle durch Bildung von PbS geschwärzt wird.

Nach Schlossberger löst sich Seide in CuO,H^3N und in NiO,H^3N (während Cellulose nur in ersterem löslich ist).

Die organische Substanz in den Austerschalen, das Conchiolin,

ist nach Schlossberger in CuO,H^3N und in Kalilauge unlöslich und enthält 16,0 bis 16,7 Procent Stickstoff.

Die Byssussubstanz der Pinna nobilis (einer Acephale),

ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren; durch diese gereinigt, enthält sie 13,5 bis 13,9 Procent Stickstoff. Auch in Kalilauge ist die Hauptmasse des Byssus unlöslich, sie enthält nach der Behandlung mit KO nur 12,6 bis 12,2 Procentnoch Stickstoff (Schlossberger).

Die organische Substanz des Meerschwamms, sogenanntes Fibroïn.

Der Meer- oder Badeschwamm (Spongia officinalis L., Achilleum lacinulatum Schweigger), wie er im Handel vorkommt, ist nicht mehr in seiner natürlichen Beschaffenheit; denn die frischen Schwämme werden von der gallertartigen Masse, welche sie durchdringt und überzieht, durch Auspressen und Auswaschen befreit (vergl. Bd. I. S. 497). Nach Posselt werden die Schwämme durch anhaltendes Kochen mit Wasser weder gelöst, noch erweicht; Alkohol und Aether ziehen nur geringe Mengen von Fett aus ihnen. Verdünnte Säuren und stärkere Essigsäure wirken nicht auf dieselbe lösend.

Concentrirte Salzsäure löst sie bei der Digestion zum grössten Theile auf, ohne dass blaue Färbung der Lösung zu bemerken ist. Kali- oder Natronlauge lösen die Schwammsubstanz unter beträchtlicher Ammoniakentwickelung zu gelber Flüssigkeit, deren Farbe bald in Roth, zuletzt in Braun übergeht. Mit HCl angesäuert, wird diese Lösung nur opalisirend und entwickelt HS.

Die mit HO, verdünnter HCl, Alkohol und Aether ausgezogene Substanz enthält:

nach Posselt C = 48,87, H = 6,29, N = 16,23 und O (inclusive S und J) = 28,61 Procent;
nach Crookewitt C = 47,16, H = 6,31, N = 16,15, O = 26,90, S = 0,50, J = 1,08 und P = 1,90.

In der alkalischen Lösung der Schwämme finden sich nach Posselt zwei, nach Crookewitt vier verschiedene amorphe Zersetzungsprodukte; nach Posselt enthält das eine derselben 14,81, das zweite nur noch 5,81 Procent Stickstoff. Concentrirte Schwefelsäure löst die Schwammsubstanz in der Kälte zu brauner Flüssigkeit; diese Lösung bleibt bei'm Verdünnen mit Wasser klar, auch bei'm Neutralisiren mit Alkali. Die verdünnte Lösung wird durch Gerbsäure gefällt. Nach Schlossberger löst sich die Schwammsubstanz nicht in CuO,H^3N und nicht in NiO,H^3N. Auch vollkommen mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen, gibt sie bei'm Glühen mit $KO,NO^5 + KO,HO$ eine Salzmasse, welche Fe^2O^3, KJ, KCl, schwefelsaures und phosphorsaures Kali enthält, woraus hervorgeht, dass S, P und J mit der organischen Substanz der Spongia verbunden sind. Der in HCl unlösliche Theil der Schwammasche enthält zierliche Kieselnadeln und Quarzkörner. (Ueber Schwammkohle vergl. Bd. II. S. 202 und über deren Jodgehalt Bd. II. S. 171.)

Chitin.

Von Odier (1823) im Skelett der Crustaceen und Insekten entdeckt.

Lassaigne erkannte zuerst (1843) den Stickstoffgehalt desselben; Payen (1843), Carl Schmidt (1846), Berthelot (1859) u. A. studirten es genauer.

Es findet sich in den Körperdecken der Gliederthiere, in den Anhängseln dieser Decken, wie in Haaren, Schuppen, Stacheln und in den Auskleidungen der offenen Körperhöhlen dieser Thiere. Als Stützsubstanz ersetzt es Glutin und Chondrin und als Hüllensubstanz das Horngewebe. Durch seine Unlöslichkeit in Kalilauge unterscheidet es sich von den letzteren, durch seine Unlöslichkeit in kochendem Wasser von den leimgebenden Stoffen. Mit den letzteren hat es die Löslichkeit in Säuren gemein, löst sich aber nur in concentrirter Säure; wird solche Lösung mit Wasser verdünnt, so fällt Gerbsäure daraus das gelöste Chitin. Die Abscheidung des Chitins geschieht durch aufeinander folgende Auskochung der betreffenden Gewebetheile oder der ganzen Thiere mit Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien; das Chitin bleibt ungelöst in Form der Gewebe zurück.

Eigenschaften. Amorphe, weisse, matte bis durchscheinende Stücken, unschmelzbar. Selbst nach Behandlung mit den kräftigsten Reinigungsmitteln (concentrirter siedender HCl, siedender Kalilauge, wochenlanges Kochen und 14 Monate lange Maceration mit verdünnter SO^3 etc.) enthält das Chitin immer noch 5—7 Procent Stickstoff (Berthelot).

Carl Schmidt fand im Chitin aus Maikäferflügeldecken (a) und im Chitin aus dem Panzer des Flusskrebses, Astacus flaviatilis (b):

	C	H	N	O	
a)	46,69 —	6,69 —	6,33 —	40,29	Procent,
b)	46,74 —	6,64 —	6,59 —	40,13	Procent.

Mit Wasser in eine Glasröhre eingeschlossen auf 280° C. erhitzt, wird es braun und brüchig, ohne sich zu lösen.

Bei der trockenen Destillation gibt es ein Destillat, worin sich saures essigsaures Ammoniak findet. Auch bei Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Chitin bilden sich Essigsäure und Ammoniak (C. Schmidt).

Die HO,SO^3 löst bei längerer Maceration das Chitin auf; giesst man die Lösung in Wasser und kocht längere Zeit, so entsteht gährungsfähiger Zucker (Berthelot).



$$C^{16}H^{14}NO^{11} + 5HO = C^{12}H^{12}O^{12} + C^4H^4O^4 + H^3N.$$

Leyer und Köller erhielten bei'm Kochen der Maikäferflügeldecken mit verdünnter SO^3 Leucin und Tyrosin.

Das Chitin steht sonach zwischen den Horngebilden und leimgebenden Geweben einerseits und dem Tunicin nebst Cellulose andererseits; in der Pflanzenwelt herrscht die stickstofffreie Cellulose vor, bei den höheren Thieren das stickstoffreiche Proteïngewebe neben leimgebenden Geweben, bei den Insekten das stickstoffarme Chitin und bei noch niederen Thieren findet sich das stickstofffreie Tunicin.

Albumide des Thierkörpers.

Thieralbumin.

Syn.: Albumin oder Eiweiss schlechthin.

Vorkommen.

a) In den Eiern der Vögel, der Fische, Amphibien, der Crustaceen und Spinnen (Frémy und Valenciennes);

b) im Blute der höheren Thiere, im Chylus und in der Lymphe, in den parenchymatösen Flüssigkeiten aller lebensthätigen Organe, in normalen und abnormen Transsudaten aus den Blutgefässen;

c) im Harne nur bei gewissen Krankheiten.

Ueber das Ei des Huhns vergl. Bd. I. S. 447. Die Kalkschale (Testa, Putamen) desselben enthält gegen 97 Procent CaO,CO^2, kaum 1 Procent phosphorsauren Kalk und gegen 2 Procent organische Substanz, die das Schäumen bei'm Lösen der Schalen in Säuren verursacht. Die Eischalenhaut gehört nach Scheerer zu den Hornsubstanzen.

Das Weisse des Eis (Albumen Ovorum, Blanc d'oeuf, Glair) besteht aus einer ziemlich concentrirten wässrigen, alkalisch reagirenden Albuminlösung, eingeschlossen in zellige Räume eines äusserst feinen, leicht zerreissbaren Häutchens, welches nach Frémy albuminartig ist und auch etwas phosphorsauren Kalk enthält. Das Eiweiss hinterlässt bei'm Eintrocknen 10—12 Procent feste Stoffe, welche der Hauptmenge nach aus Albumin bestehen; dazu kommen Mineralstoffe (0,7 Proc., davon NaCl mehr als zur Hälfte, dann NaO, Spuren von Kalisalzen, phosphorsauren Salzen und Kieselerde), Krümelzucker (0,5 Proc.) und Spuren von Fetten. Ueber die Bestandtheile des Eidotters siehe bei Eieröl S. 276 und bei den Dottersubstanzen S. 604. Setzt man das Gewicht des Dotter = 1, so beträgt das Eiweiss 1,6 bei Huhn und Gans, 3 bei Taube und 5,4 bei der Elster.

Darstellung

a) des löslichen Albumins nach Wurtz. Das Weisse von Hühnereiern wird mit dem doppelten Volumen kalten Wassers tüchtig geschüttelt, die Lösung durch Leinwand geseiht, mit Bleiessig (unter Vermeidung eines Ueberschusses des letzteren) gefällt, der Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen, in Wasser zu Brei zertheilt und mit CO^2 behandelt. Man filtrirt, entfernt Reste gelöst gebliebenen Blei's durch etwas HS-Wasser, erhitzt die Flüssigkeit vorsichtig höchstens auf 60° C., filtrirt abermals und verdampft das Filtrat in flacher Schale bei 50° C. zur Trockne. Es hinterbleibt nach Wurtz lösliches reines Albumin, das nach Strecker einem Rückhalte von etwas Essigsäure seine Löslichkeit verdankt.

b) des coagulirten unlöslichen Albumins. Hühnereiweiss wird in der 6fachen Wassermenge vertheilt, die Flüssigkeit durch Leinwand geseiht, mit Essigsäure neutralisirt und durch Aufkochen coagulirt. Die Albuminflocken werden auf einem Filter gesammelt, zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen, auf Porzellantassen getrocknet und durch Behandlung mit Aether von anhängendem Fett befreit.

Eigenschaften. Das reine Albumin stellt eine farblose bis gelbliche, amorphe, zu weissem Pulver zerreibliche Masse dar, von 1,26 bis 1,30 spec. Gew., ohne Geschmack und Geruch, unlöslich in Weingeist und Aether. Das nach Wurtz isolirte Albumin löst sich in kaltem reinen Wasser zu einer schwach sauer reagirenden Flüssigkeit. (Aehnlichkeit mit dem reinen Caseïn, welches nach Rochleder, und mit reinem Legumin, das nach Jones Lacmus schwach röthet.) Auf 59°,5 C. erhitzt, beginnt die Lösung trübe zu werden; bei 61° bis 63° C. bilden sich weisse Flocken in der Flüssigkeit und bei einer etwas höheren Temperatur gesteht das Ganze zu einer Masse (Wurtz). Das geronnene Eiweiss ist im Wasser unlöslich. In den Eiern der verschiedensten Vögel findet sich zwar nur gewöhnliches Albumin, dasselbe zeigt aber verschiedene Gerinnungsform; Frémy und Valenciennes unterscheiden deshalb drei Modificationen des Vogeleiweisses:

1) solches, welches mit 3 Volumen Wasser verdünnt, bei'm Erhitzen gerinnt und auch durch NO^5 gefällt wird; hierher das gewöhnliche Albumin des Hühnereis und der Eier anderer Gallinaceen;

2) solches, welches mit 3 Volumen Wasser verdünnt, in der Hitze nicht mehr gerinnt, aber noch durch NO^5 gefällt wird; hierher das Weisse der Eier von Gänsen, Kibitzen, Reihern, Störchen. Mit 2 Volumen Wasser verdünnt, gerinnt es bei'm Erhitzen gallertartig durchsichtig (nicht opak);

3) solches, welches mit 3 Volumen Wasser verdünnt, weder bei'm Erhitzen für sich, noch durch NO^5 gerinnt, sondern höchstens durch NO^5 zu durchscheinender Gallerte coagulirt wird; hierher das Weisse der Eier gewisser Sperlings- und Klettervögel und der Raubvögel.

Die Elementarzusammensetzung aller 3 Modificationen ist dieselbe. Im Dotter und im Blute aller darauf untersuchten

Vögel findet sich nur das gewöhnliche, bei Verdünnung gerinnende Eiweiss.

Das Eiweiss mancher Fischeier beginnt schon bei 45° C. zu gerinnen, während der Anfang der Gerinnung des Vogeleiweisses erst bei 63° C. bemerklich wird. Das Eiweiss der Krebseier beginnt erst bei 74° C. zu gerinnen. Die ausgepresste concentrirte Albuminlösung der Hummereier enthält einen grünen Farbstoff gelöst, der bei Verdünnung mit Wasser harzig niederfällt und bei'm Erhitzen roth wird. Derselbe Stoff ist das Färbende der gekochten Krebse (Frémy und Valenciennes).

Das Blutserum enthält ein Albumin, welches bei'm Erhitzen gerinnt, dabei jedoch keinen HS entwickelt, wie das Weisse der Eier, auch durch verdünnte SO^3 nicht gefällt wird.

Aus völlig neutralen oder schwach sauren Lösungen gerinnt das Albumin bei'm Erhitzen in Flocken und Klümpchen, wobei die Flüssigkeit leicht klar filtrirt werden kann. Aus schwach alkalischen Lösungen gerinnt es gallertartig und die Flüssigkeit wird bei'm Filtriren nicht klar; letztere reagirt nach dem Erhitzen stärker alkalisch als vor demselben. Ueberschüssiges Alkali und überschüssige Säure hindern die Coagulation in der Hitze; bei'm Abdampfen solcher Lösungen bilden sich an der Oberfläche dichte Häute von geronnenem Albumin. Bei Neutralisation solcher Flüssigkeiten scheiden sich Albuminflocken ab.

Salpetersäure bewirkt in verdünnten, Salzsäure, Schwefelsäure und Metaphosphorsäure erst in concentrirteren Eiweisslösungen Fällungen. Keine Fällung durch gemeine PO^5 und die meisten organischen Säuren. Gerbsäure fällt das Albumin vollständig, besonders aus essigsaurer Lösung, aus welcher auch Alkalisalze dasselbe niederschlagen. Metallsalze, namentlich Alaun, Fe^2Cl^3, Bleiessig, Kupfervitriol, salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberchlorid fällen das Albumin; Ferrocyankalium nur aus saurer Lösung.

Von organischen Flüssigkeiten bewirken Alkohol, Kreosot und Coniin Fällungen des Albumins.

Zusamensetzung des Albumins:

	C	H	N		OS	
des löslichen Eieralbumins nach Wurtz	52,8	7,1	15,6	—	24,5	Proc.

	C	H	N	OS	
des coagulirten Eieralbumins nach Wurtz	52,9—7,1—15,7 —			24,3	Proc.
des coagulirten Eieralbumins nach Dumas, Cahours, Mulder und Rüling, im Mittel	53,4—7,1—15,5 —			24,0	„
das Albumin aus Blutserum nach denselben Chemikern . .	53,2—7,1—15,6 —			24,1	„
des Albumins aus Fleischflüssigkeit nach Weidenbusch .	53,2—7,0—15,7 —			22,5—1,6	„

Der Schwefelgehalt des Eieralbumins = 1,6 Procent (Rüling), des Blutalbumins 1,1 bis 1,3 Procent. Der Phosphorgehalt des Eieralbumins 0,4 Procent und des Blutalbumins 0,3 Procent (Mulder).

Nach Lieberkühn hat das Kalialbuminat die Formel $KO,C^{72}H^{56}N^{9}SO^{22}$ und das Albuminsilberoxyd ist = AgO, $C^{144}H^{113}N^{18}S^{2}O^{45}$. Lieberkühn gibt dem bei 130° C. getrockneten Albumin die Formel $C^{144}H^{112}N^{18}S^{2}O^{44}$. Aus den wässrigen Lösungen des Kalialbuminats fällen Essigsäure und gemeine Phosphorsäure das Albumin.

Umwandlungsprodukte des Albumins.

Ozonisirte Luft, durch Albuminlösung geleitet, vernichtet die Gerinnbarkeit derselben und erzeugt syrupartige, theilweise in Alkohol lösliche, saure Produkte (v. Gorup-Besanez).

Chlor fällt aus Eiweisslösung chlorhaltige Zersetzungsprodukte.

Bei Einwirkung von Säuren und Salzen auf Albumin entsteht nach Panum eine im Wasser lösliche, in der Hitze nicht mehr gerinnende, aber noch durch Kaliumeisencyanür fällbare Substanz, das Acidalbumin.

In heisser concentrirter Salzsäure löst sich Hühnereiweiss mit blauvioletter Farbe (das Eiweiss der Fischeier zeigt bei dieser Lösung keine solche Färbung).

In einer Atmosphäre von Kohlensäure mit HCl erhitzt, entwickelt das Albumin HS und in der Lösung finden sich Salmiak, Chondrin, eine nicht flüchtige Säure $C^{52}H^{45}N^{6}O^{22}$, Buttersäure etc. (Rochleder und Meyer 1858).

Mit Wasser längere Zeit gekocht, gibt das Albumin Lösungen, die durch Metallsalze gefällt werden und bei'm Abdampfen schleimige, klebrige Rückstände liefern, welche im Weingeist sich nicht lösen (Mulder's Oxyprotein).

Scheerer's Metalbumin und Paralbumin sind schwierig gerinnbare Albuminmodificationen hydropischer Flüssigkeiten. Während das normale Albumin unfähig ist, die Membranen des Organismus zu durchdringen, besitzt nach Mialhe und Pressat das erste Produkt der Einwirkung des Magensaftes auf normales Albumin (das caseïnartige Albumin) diese Fä-

higkeit, wird durch NO^5 nur unvollständig gefällt und löst sich im Ueberschuss dieser Säure; das Endprodukt der Einwirkung des Magensaftes auf Albumin ist nach ihnen die Albuminose, löslich in Wasser, der Endosmose fähig, weder durch Hitze noch durch NO^5 coagulirbar.

Kälberlab ist auf Albumin ohne Wirkung.

Dottersubstanzen.

Das sogenannte Vitellin im Dotter des Hühnereis ist nach Lehmann ein Gemenge von Albumin und Caseïn; in der albuminhaltigen Dotterflüssigkeit schwimmen äusserst feine Körnchen von Caseïn, Fetttröpfchen und grosse Dotterzellen oder Dotterkügelchen, welche phosphorhaltiges Fett und Farbstoff enthalten. 100 Theile Hühnereidotter enthalten gegen 14 Theile Caseïn, 3 Theile Albumin und 0,5 Procent Hüllmembranen der Dotterzellen (Lehmann).

Ueber die Fette des Eigelbs siehe S. 276.

In den Dottern der Fischeier finden sich Eiweiss, phosphorhaltiges Fett und häufig eigenthümlich geformte Dotterkörperchen: die Dotter der Eier der Rochen (Rajidae), Zitterfische (Torpedinae) und Haie (Squalidae) enthalten Körnchen von Ichthin (darin C = 51,0, H = 6,7, N = 15,0, P = 1,9 und O = 25,4 Procent); die Dotter der Karpfeneier enthalten Körner von Ichthidin und einen klebrigen Körper, das Ichthulin (C = 52,5, H = 8,0, N = 15,2, P = 0,6, S = 1,0, O = 22,7 Procent).

Der Dotter der Schildkröteneier enthält Körnchen von Emydin, darin C = 49,4, H = 7,4, N = 15,6, O = 27,6 und kleine Mengen von Phosphor (Frémy).

Im Dotter von Cobitis Tänia beobachtete Filippo de Filippi Zellen mit krystallisirten eiweissartigen Stoffen, sogenannte Dotterplättchenzellen.

Caseïn.

Vorkommen. In der Milch, im Eidotter und in der Muskelflüssigkeit und wohl noch in manchen anderen thierischen Säften; häufig wurde jedoch Natronalbuminat für Caseïn gehalten.

Die **Milch** (Lac, Lait, Milk), das Normalnahrungsmittel des jungen Säugethiers, enthält alle Stoffe, welche zur Erhaltung seines Organismus und zur Förderung seines Wachsthums nothwendig sind, nämlich:

A. Organische Stoffe:

a) stickstoffhaltige (hauptsächlich Caseïn, dazu kleine Mengen von Albumin, Extractivstoffen etc.);

b) stickstofffreie (darunter die Fette: Olein, Palmitin, Stearin, Myristin, Arachin, Butyrin, Caproïn, Caprylin, Caprin; der Milchzucker und die daraus bei Veränderung der Milch entstehende Milchsäure).

B. Anorganische Stoffe (Wasser und Salze des KO, NaO, CaO, der MgO, des Fe^2O^3, der PO^5, SO^3, HCl und SiO^x).

Die **Fette** finden sich in der Milch in Form von Kügelchen (den Milchkügelchen) fein zertheilt; Caseïn, Milchzucker und Salze sind in dem Wasser der Milch gelöst. Bei'm ruhigen Stehen steigen die Fettkügelchen an die Oberfläche der Milch und bilden den Rahm, aus welchem durch Schlagen und Schütteln im Butterfass die Butter bereitet wird (vergl. Bd. I. S. 443 und Bd. III. S. 273). Aether allein entzieht der Milch das Fett nicht, wohl aber, wenn die Milch mit etwas Natronlauge versetzt worden ist, welches die (mikroskopisch nicht sichtbaren) Caseïnhüllen der Milchkügelchen löst (Mitscherlich).

Das Butterfett beträgt in der Kuhmilch durchschnittlich gegen 3,5 Procent, das Caseïn gegen 4,5 Procent, der Milchzucker gegen 4 bis 5 Procent und der Albumingehalt 0,3 bis 0,5 Procent.

Nach Heinrich Rose liefern 100 Theile Kuhmilch 0,35 Proc. Asche, welche besteht aus $^2/_5$ phosphors. CaO und MgO mit Spuren von SiO^2 und Fe^2O^3, aus $^1/_5$ phosphors. Alkalien, $^1/_5$ NaCl und KCl und $^1/_5$ Alkalien NaO und KO, die an Caseïn gebunden waren.

Frauenmilch gibt 11—13, Kuhmilch 13—14 Procent Abdampfrückstand. Die Frauenmilch reagirt gewöhnlich schwach alkalisch, selten neutral; Kuhmilch und Schafmilch fast ebenso oft sauer als alkalisch oder neutral; die Milch der Fleischfresser reagirt stets sauer.

Die normale Milch coagulirt auf Zusatz von Säuren oder durch Lab (die innere Schleimhaut des Kälbermagens) bei 50° bis 60° C.; oder durch freie Säuerung (in Folge einer Bildung von Milchsäure aus Milchzucker durch verändertes Caseïn) bei tagelangem Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur. Das specifische Gewicht der Kuhmilch = 1,03 annähernd (Boussingault). Bei'm Abdampfen überzieht sich die Milch mit einer Haut von coagulirtem Caseïn und kleinen Mengen Albumin, die sie (nach Girardin) enthält.

Abscheidung des Caseïns.

1) Aus der abgerahmten Milch fällt man das Caseïn durch Essigsäure und wäscht es mit Wasser, Weingeist und Aether (Cahours, Dumas, Mulder, Rüling).

2) Man vermischt frische Kuhmilch mit verdünnter SO^3, erwärmt, knetet das klumpig abgeschiedene, fetthaltige, schwefelsaure Caseïn mit öfters erneuertem Wasser, um die anhängenden Molken zu entfernen, rührt es mit einer concentrirten Lösung des NaO,CO^2 zusammen und lässt die trübe syrupartige Flüssigkeit bei 20° C. ruhig stehen, damit die Butter sich an der Oberfläche abscheide, die man dann abnimmt. Aus der klar abgegossenen Caseïnlösung fällt man durch verdünnte SO^3 das Caseïn, erwärmt den schwefelsäurehaltigen Niederschlag mit der 70fachen Menge Wasser zum Sieden, lässt ruhig erkalten und giesst die Flüssigkeit vom Caseïn ab. Auf gleiche Weise 15—20mal mit neuen Wassermengen ausgelaugt, wird das Caseïn von SO^3 befreit; durch Behandlung mit Alkohol und Aether entzieht man ihm Reste von Fett etc. (Rochleder).

3) Kuhmilch wird in flachen Schüsseln bei gelinder Wärme der freien Gerinnung überlassen, der Rahm abgenommen, die darunter befindliche Caseïngallerte auf etwa 40° C. erhitzt, die weisse geronnene Masse (der weisse Käse) ausgepresst und mit mässig verdünnter Salzsäure angerieben. Nach 12stündigem Stehen verdünnt man die Masse mit wässriger Salzsäure, bringt sie auf's Filter und rührt nach dem Abtropfen den Filterrückstand mit einer reichlichen Menge Wasser an, worin er sich löst. Man filtrirt und fällt das Filtrat durch eine eben hinreichende Menge von kohlensaurem Ammoniak (ein Ueberschuss des letzteren würde das gefällte Caseïn wieder lösen); den mit kaltem Wasser gewaschenen Niederschlag nimmt man noch feucht vom Filter und trocknet ihn auf Porzellantassen bei gelinder Wärme (H. Ludwig).

Eigenschaften des Caseïns. Gelblichweisse, durchscheinende Masse, leicht zu weissem Pulver zerreiblich; beinahe unlöslich in Wasser, ganz unlöslich in Alkohol und Aether. Leicht löslich in KO- oder NaO-lauge, wässrigem kohlens. Kali oder -Natron und phosphors. Natron. Es ist leicht löslich in salzsäurehaltigem Wasser und daraus fällbar durch wässrige Salzsäure, Gerbsäure, Kaliumeisencyanür und H^4NO,CO^2; ein Ueberschuss des letzteren löst das Caseïn wieder auf. Das frische hydratische Caseïn löst sich leicht in verdünnter Essigsäure; Alkalien und alkalisch reagirende Salze fällen daraus Caseïn, das im Ueberschuss des alkalischen Fällungsmittel sich wieder löst.

Gerbsäure, Kaliumeisencyanür fällen das Caseïn auch aus der essigsauren Lösung; HCl, NO^5 und verdünnte SO^3 geben Niederschläge, löslich in Wasser.

Keine Fällung durch Weinsäure, HgCl, Fe^3Cl^3, Bleizucker, Kupfervitriol, Silbersalpeter.

Kalkwasser trübt die essigsaure Caseïnlösung, die Trübung verschwindet durch Ueberschuss des CaO-Wassers, erscheint aber bei'm Kochen wieder; CaCl und Bittersalz trüben dieselbe in der Kälte, bei'm Kochen tritt Gerinnung ein; Gypslösung bewirkt erst in der Hitze starke Trübung.

CaCl + H^3N geben schon in der Kälte starke Fällung der essigsauren Caseïnlösung; ebenso ammoniakalischer Bleizucker.

Völker fand im Caseïn C = 53,43, H = 7,12, N = 15,36, O = 21,92, S = 1,11, P = 0,74 und Asche = 0,32 Procent. Die Formel $C^{144}H^{111}N^{18}O^{45}S$ für Caseïn verlangt C = 53,89, H = 6,92, N = 15,73, O = 22,46 und S = 1,00 Procent; sie unterscheidet sich durch minus HO und HS von der des Eiweisses (H. Ludwig).

Die Fähigkeit, bei'm Abdampfen der alkalischen Lösungen immer neue Häute an der Oberfläche abzusetzen, die Fällbarkeit durch Essigsäure in der Kälte und durch CaCl oder MgO, SO^3 in der Wärme, kommt sowohl den alkalischen Caseïn- als Albuminlösungen zu; die Gerinnbarkeit durch Labmagen bei 40° C. aber allein dem Caseïn (Lehmann).

Caseïnkali und Caseïnnatron finden sich in der Milch; durch Abdampfen der abgerahmten Milch im Wasserbade, Ausziehen des Rückstandes mit Aether, Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol und Trocknen des Niederschlags, erhält man diese Verbindungen als bernsteingelbe Masse von fadschleimigem Geschmack, löslich in Wasser zu neutraler Flüssigkeit, die selbst bei Siedehitze nicht gerinnt, wohl aber auf Zusatz von Essigsäure, Milchsäure und Metallsalzen (Alaun, Eisenvitriol, Bleizucker, Zinnsalz, Kupfervitriol, HgCl, salpeters. Hg^2O und -HgO und Silbersalpeter). Die Milch dient deshalb als Gegenmittel bei Vergiftungen mit Metallsalzen.

Caseïnkali aus weissem Käse und kohlensaurem Kali durch Kochen mit Wasser bereitet, empfahl Braconnot als Leim und Kitt für Glas und Porzellan.

Umwandlungsprodukte des Caseïns.

Ozon verwandelt das Caseïn zuerst in eine albuminartige Substanz und zersetzt diese dann weiter (v. Gorup-Besanez).

Wird reines Caseïn mit 50 Theilen Wasser bei 25° C. etwa 5 Wochen lang in offenen Gefässen stehen gelassen, so unterliegt es der Fäulniss und liefert dabei eine flüchtige, höchst stinkende, neutrale, krystallinische Substanz, HS, H^3N, CO^2, Leucin, Valeriansäure, Buttersäure, Benzoësäure, fette Substanzen, eine nicht flüchtige, braunrothe, ölige Säure, fällbar durch Bleizucker und eine nicht flüchtige, syrupartige, schwefelfreie, stickstoffhaltige Säure, die mit SO^3 gekocht, Tyrosin und humussäureartige Produkte gibt. Albumin und Fibrin liefern bei der Fäulniss ähnliche Produkte, wie das Caseïn (Bopp).

Zieger. Entfernt man durch Lab bei 30° bis 40° C. aus der Milch den fetten Käse und erhitzt die überstehende Flüssigkeit (die süssen Molken) zum Sieden, so wird sie milchweiss (Käsemilch) und scheidet nach Zusatz von etwas Essigsäure bei Siedehitze weisse Flocken aus; diese bilden den sogenannten Zieger, welcher zur Bereitung von Kräuterkäse (Schabzieger) verwendet wird. Derselbe ist ein Gemenge von essigsaurem Caseïn mit dem geronnenen Albumin der Milch.

Molken (Serum Lactis). Süsse Molken werden aus Milch durch Kälberlab bereitet, saure Molken durch Fällung des fetten Käses aus der Milch durch Säuren oder saure Salze, z. B. Serum Lactis tartarisatum, tamarindinatum. Die Molken enthalten neben dem Milchzucker der Milch noch kleine Mengen von Caseïn und die Salze der Milch; die süssen Molken weniger Phosphorsäure als die sauren, da bei jenen das Caseïn die PO^5 mit sich genommen. Bei Serum Lactis aluminatum muss alle PO^5 der Milch mit der Al^2O^3 und dem Caseïn niederfallen.

Albumide des Bluts.

Hämatoglobulin, Blutalbumin und Blutfibrin.

Das **Blut** (Sanguis, Sang, Blood) ist die durch den ganzen Körper des Menschen und der Thiere circulirende Flüssigkeit, welche die Stoffe enthält, aus denen alle Theile des Körpers ernährt werden. Zur Blutbildung liefert der Process der Verdauung die nöthigen festen und flüssigen

Stoffe und der Athmungsprocess das Sauerstoffgas sammt Stickgas der atmosphärischen Luft. Die überflüssigen oder unbrauchbar gewordenen Stoffe werden aus dem Blute durch die Lungen (als CO^2-N und Wasserdampf), durch die Haut (als Schweiss, von saurer Reaction, mit Wasser, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Capronsäure, Harnstoff, NaCl etc.), durch die Nieren (als Harn mit Harnstoff, Harnsäure, Salzen und Wasser) und durch die Leber (als Galle) abgeschieden. Das Blut aller Thiere besteht aus einer klaren durchsichtigen Flüssigkeit (dem Plasma), in welcher kleine Körperchen (die Blutkörperchen) schwimmen; die letzteren sind bei den Wirbelthieren rothgefärbte, freischwimmende Zellen. Das Blut zeigt stets die Temperatur des thierischen Körpers, in welchem es sich befindet und dessen Erwärmung es bewirkt.

Das specifische Gewicht des menschlichen Blutes ist durchschnittlich = 1,055.

Das arterielle Blut ist heller roth und dabei reicher an absorbirtem Sauerstoffgas als das venöse Blut, das dunkelroth und reicher an absorbirtem Kohlensäuregas ist, als ersteres. Bei'm Ausfliessen des Blutes warmblütiger Thiere aus der Ader dampft es in kalter Luft, da die Eigenwärme des lebenden Thieres weit über der mittleren Lufttemperatur liegt (bei'm Menschen zwischen 35° und 39° C.).

Dem frischen, noch warmen Blute kommt ein eigenthümlicher, bei verschiedenen Blutarten etwas verschiedener Geruch (Blutgeruch) zu.

Bei mikroskopischer Betrachtung des frischen Blutes gewahrt man neben den zahlreichen gefärbten (rothen) Blutkörperchen hier und da auch farblose, sogenannte Lymphkörperchen (reichlicher im Milz- und Lebervenenblute).

Die rothen Blutzellen der Säugethiere bilden kernlose, kreisrunde, biconcave Scheibchen (nur Dromedar, Kameel und Lama haben kernlose elliptische, biconvexe Blutkörperchen).

Die rothen Blutzellen der Vögel, Reptilien, Batrachier und Fische sind oval und biconvex. Nach C. Schmidt beträgt der Durchmesser der Blutkörperchen des Menschen (welche dicke, kreisrunde, schwach biconcave Scheiben darstellen und aus einer farblosen Umhüllungsmembran und einem zähflüssigen, rothen, im durchfallenden Lichte gelbgefärbten Inhalte bestehen) 0,0074 bis 0,0080 Millimeter; die Blutkörperchen des Schweines besitzen nur 0,0062, die des Rindes 0,0062 bis 0,0054 und die des Schaafs 0,0045 MM. Durchmesser.

Die Blutzellen des Huhns sind 0,0127 MM. lang und 0,0076 MM. breit und die des Frosches 0,0211 MM. lang und 0,0154 MM. breit (Carl Schmidt). Vierordt zählte in 1 Cubicmillimeter Blut aus der Stichwunde des Fingers 5 Millionen und 55 Tausend Blutkörperchen.

Die farblosen Blutkörperchen sind (wegen Fettreichthums) specifisch leichter als die rothen.

Das specifische Gewicht der frischen menschlichen Blutzellen = 1,0885.

100 Theile derselben enthalten 68,8 Procent Wasser und 31,2 Procent feste Stoffe; letztere bestehen aus:

24,1 Theilen Haematoglobulin (daraus bildet sich das Haematokrystallin),
4,1 „ Blutzellhäuten,
1,7 „ Haematin (eisenhaltigem Blutroth),
0,3 „ Extractivstoffen,
0,2 „ Fetten und
0,8 „ anorganischen Salzen (vorherrschend KCl, NaCl, phosphorsaurem und schwefelsauren KO und NaO, dazu etwas phosphorsaurem CaO und MgO).

100 Theile Blutflüssigkeit oder Plasma enthalten 90,3 Theile Wasser und 9,7 Theile feste Stoffe, welche bestehen aus:

7,9 Theilen Albumin, einschliesslich kleiner Mengen Serumcaseïns,
0,4 „ Blutfibrin,
0,4 „ Extractivstoffen,
0,2 „ Fetten (in verseifter Form) und
0,8 „ anorganischen Salzen.

Das specifische Gewicht der Blutflüssigkeit = 1,028.

Nach Scheerer enthalten 100 Theile normales Menschenblut:

	12,630	Theile	wasserfreie Blutkörperchen,
	6,816	„	Albumin,
	0,198	„	Fibrin,
	0,488	„	Extractivstoffe und Fette und
	0,826	„	anorganische Salze.
In Summe	20,958	Theile	feste Stoffe und 79,042 Theile Wasser.

Unter den Fetten des Blutes findet sich auch Cholesterin. Boussingault fand im Hundeblut 0,2 bis 0,3 Procent, im Taubenblut 0,2 bis 0,7 Procent fette Substanzen. In äusserst geringen Mengen finden sich im Blute: Krümelzucker (bei an Diabetes Leidenden reichlicher) Harnstoff, Hippursäure (im Ochsenblute nachgewiesen), Buttersäure, Gallenfarbstoff. Die Gase des Blutes bestehen aus Sauerstoffgas, Stickgas und Kohlensäure. Das arterielle Blut enthält im Ganzen mehr Gase als das venöse, aber dieses verhältnissmässig mehr CO^2, das arterielle mehr Sauerstoffgas. Wahrscheinlich sind die Blutkörperchen die Träger dieser Gase. Die Asche des Bluts ist eisenhaltig und reich an phosphorsauren Salzen.

Henneberg fand in 100 Th. Hühnerblutasche 41,27 Theile PO^5, 1,48 SO^3, 0,96 SiO^2, 0,47 NaCl, 29,24 NaO, 18,20 KO, 2,08 CaO, 0,95 MgO und 5,35 Procent Fe^2O^3.

Aus der Ader gelassen, gerinnt das Blut sehr bald (nach 2 bis 15 Minuten) in Folge einer Ausscheidung des gelösten Fibrins.

Bei ruhigem (12- und mehrstündigem) Stehen trennt sich die Masse durch Zusammenziehung des die Blutkörperchen einschliessenden Fibringerinnsels in den Blutkuchen (Placenta sanguinis) und das darüber stehende Blutwasser (Serum sanguinis). Der dunkelrothe, gelatinöse Blutkuchen ist von dem Blutwasser stark durchfeuchtet und liefert, in Leinwand eingebunden, unter öfter erneuertem Wasser geknetet, das weisse, elastische, hydratische Fibrin, während der rothe Inhalt der Blutkörperchen, vom Wasser aufgelöst, hinweggewaschen wurde.

Das Blutserum ist fast klar, gelblich, reagirt alkalisch und coagulirt bei'm Erhitzen auf 70° C. durch Abscheidung des Albumins (vergl. bei Albumin S. 601).

Wird das aus der Ader fliessende Blut geschlagen, so scheidet sich das Fibrin zu faserigen Massen geronnen aus, während die Blutkörperchen im Serum schweben bleiben und nach Vermischung des Serums mit dem 6fachen Volumen einer gesättigten Glaubersalzlösung durch ein Filtrum von dem Serum getrennt werden können. (Reines Wasser, mit Blut gemischt, zieht den Inhalt der Blutkörperchen aus, unter Rücklassung der Hüllen.) Die rothe gallertartige Masse der Blutkörperchen zersetzt das Wasserstoffhyperoxyd unter Entwickelung von Sauerstoffgas (Albumin thut solches nicht). Mit schwefelsäurehaltigem Weingeist ausgekocht, geben die Blutkörperchen an denselben ihren rothen Farbstoff (das Haematin) ab; nach Neutralisation des Auszugs mit kohlensaurem Ammoniak, Entfernung des Weingeists durch Destillation und Waschen des Rückstandes mit Wasser, kaltem Weingeist und Aether bleibt das Haematin rein zurück (Berzelius).

Haematokrystallin. Entsteht aus dem zähflüssigen Inhalte der Blutkörperchen, dem Haematoglobulin. Nach Otto Funke (Atlas der physiologischen Chemie 1853, Tafel X) bringt man einen Tropfen menschlichen Blutes (am besten, nachdem dasselbe einen Tag gestanden hat) auf eine Glasplatte, lässt ihn ein Weilchen verdunsten, setzt dann einen Tropfen destillirtes Wasser zu und bedeckt mit einem Deckblättchen; nach Verlauf einiger Zeit, wenn das Präparat wieder in einem gewissen Grade verdunstet ist, erscheinen die regelmässigen rothgefärbten Krystalle des eiweissartigen Inhalts der rothen Blutkörperchen in verschiedenen Grössen und Formen, theils Prismen, theils Tafeln. Man hat rhomboëdrische, hexagonale, tetraëdrische und prismatische Blutkrystalle beobachtet. Die Farbe scheint ihnen nicht wesentlich anzugehören.

Die prismatischen Krystalle aus Hundeblut lösen sich in 94 Theilen Wasser mit dunkelgranatrother, die tetraëdrischen, aus Blut des Meerschweinchens, erst in 600 Theilen Wasser mit Pfirsichblüthfarbe; die Lösung coagulirt zwischen 63° und 65° C. Chlor entfärbt die Lösung und fällt weisse Flocken. Auch HCl, SO^3, Kaliumeisencyanür und salpetersaures Hg^2O geben darin Niederschläge.

Haematokrystallin aus Hundeblut ergab nach Abzug der Fe^2O^3-haltigen Asche im Mittel C = 55,3, H = 7,1, N = 17,4, O = 20,0 und S = 0,25 Procent; das Haematokrystallin des Meerschweinchenbluts 0,41 bis 0,53 Procent Schwefel. Das Haematokrystallin macht 9—12 Procent des Gesammtbluts aus und 18—26 Procent der feuchten Blutkörperchen (C. G. Lehmann).

Blutfibrin. Nach Brücke ist dasselbe noch nicht als solches im Blute vorhanden, sondern entsteht erst aus dem Natronalbuminat des Bluts durch einen specifischen Einfluss der todten Gefässwände auf das ausfliessende Blut. Fibrin scheidet sich auch aus dem Chylus und der Lymphe der Wirbelthiere von freien Stücken ab.

Frisch erscheint es als bläulich weisses, aus völlig structurlosen gequollenen Fäden bestehendes Gerinnsel; getrocknet ist es sehr zähe, hart, hornartig, gelblichgrau, durchscheinend. Frisches Fibrin aus venösem Rindsblut verliert 78,95, solches aus arteriellem Rindsblut 80,65 Procent Wasser bei'm Trocknen. Mit Wasser macerirt, nimmt das getrocknete Fibrin, ohne sein früheres Ansehen wieder zu erlangen, sein 3faches Gewicht Wasser auf. Unlöslich in kaltem Wasser. Mit Wasser gekocht, löst es sich theilweise zu einer nicht gelatinirenden, wie Fleischbrühe schmeckenden Flüssigkeit. Mit Wasser befeuchtet an der Luft stehen gelassen, fault es und unter den anfänglichen Produkten der Fäulniss finden sich albumin- und caseïnartige (durch Hitze coagulirbare und durch Essigsäure fällbare) Stoffe (Liebig).

Mit Essigsäure digerirt, bildet das frische Fibrin eine farblos durchsichtige Gallerte; die essigsaure Fibrinlösung wird durch Kaliumeisencyanür und durch salpetersaures Hg^2O gefällt.

In salzsaurem Wasser schwillt das Fibrin auf, ohne sich zu lösen. Frisches Fibrin löst sich in einer wässrigen Lösung von Kalisalpeter, die 6 Theile KO,NO^5 auf 100 Theile Wasser enthält; die bei 45° C. gesättigte Lösung ist schleimig trübe und gerinnt bei 73° C. flockig.

Gekochtes Fibrin hat seine Löslichkeit in Salpeterwasser eingebüsst, auch manches frisches Fibrin ist unlöslich darin (Scheerer).

Mulder fand im Fibrin C = 52,7, H = 6,9, N = 15,5, O = 23,4, S = 1,2 und P = 0,33 Procent; Melsens, Strecker und Unger fanden darin bis 17,7 Procent Stickstoff.

Blutfarbstoffe.

a) Haematin.

Formel = $C^{44}H^{22}N^{3}FeO^{6}$ (Mulder); $C^{46}H^{22}N^{3}FeO^{6}$ (R. Schwarz). Ein amorphes (nach Lehmann krystallinisches), schwarzbraunes, geruch- und geschmackloses Pulver, unlöslich in Wasser, kaltem Weingeist und Aether, schwer löslich in heissem Weingeist, leicht löslich in angesäuertem Weingeist und daraus durch Wasser fällbar. Auch löslich in alkalischen Flüssigkeiten; diese Lösungen besitzen dunkelblutrothe Farbe und zeigen grünen Schiller (Dichroismus). Bei'm Verbrennen des Haematins hinterbleibt Eisenoxyd; der Eisengehalt desselben beträgt 6½ Procent. Durch concentrirte Schwefelsäure lässt sich das Eisen entziehen, ohne dass sich die Farbe des Haematins wesentlich ändert.

b) Haeminkrystalle,

entdeckt 1853 von Teichmann, werden erhalten, wenn getrocknetes, Kochsalz enthaltendes Blut mit Eisessig ausgekocht und der Auszug im Wasserbade verdunstet wird. Mikroskopische rhombische Tafeln von rothgelber bis braunrother Farbe, unlöslich in Wasser, Weingeist, Aether, Chloroform und Salzsäure, löslich in Eisessig mit braunrother, in Kalilauge mit grüner Farbe, die allmälig in eine rothe übergeht.

Die Haeminkrystalle enthalten gegen 85 Procent organische Substanz und 15 Procent Aschenbestandtheile, die aus $Fe^{2}O^{3}$, NaCl und KCl bestehen. Charakteristisch sind die durch Verzerrung der rhombischen Tafeln enstehenden „Paragraphen“formen und die Zwillingsgestalten der Haeminkrystalle. Sie sind das beste Erkennungsmittel der Blutflecken. (Brücke, Erdmann, Fresenius, Neubauer, Scriba u. A.)

c) Haematoïdin,

findet sich im zersetzten Blut und ist wohl ein Umwandlungsprodukt des Haematins (Virchow). Gelbrothe bis rubinrothe Prismen, nur in concentrirten alkalischen Laugen und in concentrirter HO,SO^{3} löslich; letztere Lösung zeigt eine Farbenwandlung aus Braun durch Grün und Blau in Gelb. Dem Cholepyrrhin und Erythrosin verwandt.

Bestandtheile der Muskeln, (des Fleisches).

Alle Bewegungen des Thieres werden durch Verlängerungen und Zusammenziehungen der Muskeln, in Folge eines den letzteren von den Bewegungsnerven mitgetheilten Reizes bewirkt. Die Muskeln für willkürliche Bewegungen haben als Gewebselemente contractile quergestreifte Muskelfasern (Muskelprimitivbündel); die Muskeln für unwillkürliche Bewegungen (die glatten Muskeln) bestehen wesentlich aus mikroskopischen, meist spindelförmigen, contractilen Faserzellen, in denen noch ein Zellenkern sichtbar ist.

Jedes elementare Muskelprimitivbündel stellt ein Bündel feiner Fibrillen dar, die von einer besonderen, homogenen, zarten und elastischen Hülle (dem Sarkolemm) umschlossen sind. Die Fibrillen sind meist regelmässig knotig, so dass sie wie aus vielen hintereinander liegenden Stückchen zu bestehen scheinen und ein quergestreiftes Ansehen der Muskelfaser bedingen; oder sie erscheinen mehr glatt und dann sind auch die Primitivbündel der Länge nach gestreift.

Ausser diesen Fibrillen enthalten die Muskelfasern noch eine geringe Menge einer, dieselben vereinigenden, klebrigen Substanz und eine gewisse Zahl rundlicher oder verlängerter Zellenkerne, die meist der Innenfläche des Sarkolemms anliegen.

Die Vereinigung der Muskelfasern zu den Muskeln und Muskelhäuten kommt so zu Stande, dass sich dieselben entweder parallel neben einander lagern, oder zu wirklichen Netzen quergestreifter Muskelfasern sich verbinden. Hierbei werden dieselben von Hüllen von Bindegewebe (Perimysium), denen immer feinere elastische Fasern, häufig auch Fettzellen beigemengt sind, umschlossen und von zahlreichen Blutgefässen und Nerven umsponnen.

Die Muskeln der willkürlichen Bewegung sind durch zähe Sehnen und Flechsen, bei Wirbelthieren an den Knochen, bei wirbellosen Thieren an Schalen etc. befestigt; die Muskeln der unwillkürlichen Bewegung hingegen an Schleimhäuten der inneren Organe.

Die Substanz der Muskelfibrillen wird als Muskelfibrin oder Syntonin bezeichnet, auch die glatten Muskelfasern bestehen aus diesem dem Blutfibrin nahe verwandten Stoffe. Das Sarkolemm hingegen zeigt sich gegen die Einwirkung von Alkalien und Säuren sehr restistent (Kölliker).

Darstellung und Eigenschaften des Syntonins (Muskelfibrins oder Fleischfibrins) nach Liebig. Feingehacktes und mit kaltem Wasser von den darin löslichen Stoffen befreites Muskelfleisch wird mit salzsäurehaltigem Wasser (worin 1/10 Procent HCl) übergossen; bei gewöhnlicher Temperatur löst sich der grösste Theil des Muskelfibrins zu einer dicklichen, aber filtrirbaren Flüssigkeit auf. Die Lösung gerinnt bei Neutralisation zu einem dicken, weissen, gallertartigen Brei, der sich in überschüssigen Alkalien leicht löst. Kochsalz und andere Salzlösungen fällen daraus ein Gerinnsel, das sich in vielem Wasser wieder löst.

Der durch Neutralisation der salzsauren Lösung des Fleischfibrins erhaltene Niederschlag löst sich in Kalkwasser und diese Lösung gibt bei'm Sieden eine Gerinnung wie eine verdünnte Eiweisslösung.

Wird der Fleischfibrinniederschlag vorher mit Wasser gekocht, so ist er unlöslich in Kalkwasser. Das Fleisch von Ochsen und Hühnern gibt mehr lösliches Muskelfibrin an salzsaures Wasser ab, als Hammelfleisch und Kalbfleisch (Liebig, Annal. d. Chem. u. Pharm. 1850. Bd. 73. S. 125).

Die nach Strecker's Analysen von Bödeker für das Syntonin berechnete Formel ist $= C^{144}H^{112}N^{18}O^{42}S$. Bödeker stützt seine Berechnung auf die Zusammensetzung des Niederschlags, welchen Ferrocyankalium in einer essigsauren Lösung der Albumide hervorbringt. Den Albuminniederschlag fand er $= C^{144}H^{112}N^{18}O^{44}S^2,H^2FeCy^3$ und den Syntoninniederschlag $= C^{144}H^{112}N^{18}O^{42}S,H^2FeCy^3$ (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1859. Bd. III. S. 195).

Syntonin aus dem Fleische des Huhns enthält nach Strecker in 100 Th. C = 54,46, H = 7,28, N = 15,84, S = 1,21, O = 19,81 und 1,4 Proc. Asche.

Das Syntonin des Fischfleisches enthält C = 53,4, H = 7,1, N = 15,3, S = 1,0, O = 22,2 und 1 Procent Asche; es löst sich in Essigsäure und wird daraus durch Mineralsäuren, Alkalien und Kaliumeisencyanür gefällt.

Frische Muskeln, welche von Blut völlig befreit worden sind, geben bei'm Auspressen eine Flüssigkeit, die nach kurzer Zeit gleich dem Blute gerinnt. Die Reaction der Flüssigkeit in dem noch zuckungsfähigen Muskel ist eine neutrale; erst in dem todtenstarren Muskel tritt saure Reaction derselben ein (Du Boys-Reymond). Die Fleischbrühe aus sogenanntem frischen Fleisch für die Küche reagirt durch freie Milchsäure immer sauer (Liebig), auch durch einfach phosphorsaures Kali (Frémy).

100 Theile frisches Ochsenfleisch enthalten nach Liebig:

17 Theile in kaltem Wasser unlösliche stickstoffhaltige Bestandtheile (nämlich 16,4 Theile Fleischfaser etc. und 0,6 Theile leimgebendes Gewebe),
2 Theile Fett,
75 Theile Wasser und
6 Theile in kaltem Wasser lösliche Stoffe, nämlich 2,95 Theile durch Erhitzung gerinnendes Albumin, sammt etwas Blutroth und 3,05 Theile in der gekochten Fleischbrühe gelöst bleibender Stoffe.

Die Gesammtheit dieser letzteren bildet, einschliesslich des durch Kochen gebildeten Leims, das Fleischextract, von welchem der Leim etwa 1/6 beträgt. Man hat in der Fleischbrühe bis jetzt folgende Stoffe aufgefunden: die basischen: Kreatin $C^8H^9N^3O^4$ und Kreatinin $C^8H^7N^3O^2$, Xanthin $C^{10}H^4N^4O^4$, Sarkin (Hypoxanthin) $C^{10}H^4N^4O^2$, Taurin $C^4H^7NS^2O^6$ und Harnstoff $C^2H^4N^2O^2$ Taurin (im Pferdefleisch, im Fischfleische, in Austern und Sepien und Harnstoff in Hayfischen); von Proteïnsubstanzen: Caseïn, Protsäure und Leim; von Glykogenen und Süsstoffen: Dextrin, Inosit und Scyllit (in Hayfischen); von stickstoffhaltigen Säuren: Inosinsäure und ähnliche, noch namenlose Säuren; von stickstofffreien Säuren: freie und an KO gebundene Milchsäure, an KO gebundene Butter-, Essig- und Ameisensäure; von anorganischen Salzen: saures phosphorsaures Kali KO, 2HO, PO^5, phosphorsaure Talkerde, wenig phosphorsauren Kalk, viel KCl, wenig NaCl, keine schwefelsauren Alkalien.

Mit Ausnahme des Leims gehen alle genannten Stoffe schon in den kalten wässrigen Auszug des Fleisches und bedarf es zu ihrer Extraction nicht erst des Kochens. Das gebratene Fleisch verdankt seinen angenehmen Geruch Zersetzungsprodukten der Inosinsäure. Die Gegenwart von KCl und freier Milchsäure bedingt und erhöht den pikanten Geschmack der Fleischbrühe.

Die zarte Beschaffenheit des gekochten Fleisches hängt theilweise ab von dem zwischen die Fleischfasern gelagerten Albumin. Dem Leimgehalte kann die Nahrhaftigkeit der Fleischbrühe nicht zugeschrieben werden (Liebig).

Das Muskelfleisch enthält neben dem gewöhnlichen Oleïn, Stearin und Palmitin nach Frémy und Valenciennes auch Oleophosphorsäure an Natron gebunden; das Fleisch alter Thiere ist reich daran, ebenso das Fleisch der Fische mit dichtem schmackhaften, schwer verdaulichen Fleisch, z. B. das des Herings, der Forelle, des Lachses. Dieser phosphorhaltige Körper ist es, dessen Zersetzungsprodukte dem gerösteten Fisch seinen eigenthümlichen Geschmack verleihen. Der Farbstoff des Fleisches der Forelle und des Lachses ist öligsaurer Natur (Salmsäure, acide salmonique) und geht bei'm Schütteln des ausgepressten Oeles mit H^3N-haltigen Weingeist in Lösung. Die Salmsäure ist eine rothe, klebrige, sauer reagirende, fette Masse. In den Lachseiern findet sich ebenfalls Oleophosphorsäure und Salmsäure; daraus erklärt sich die Entfärbung und der Verlust an Schmackhaftigkeit, welche das Fleisch der Lachse erleidet, die während der Laichzeit gefangen worden sind.

Das Krebsfleisch enthält noch Kreatin, Kreatinin und Oleophosphorsäure, aber nur Spuren von saurem phosphorsauren Kali.

In den Austern ist keiner der genannten Stoffe mehr aufzufinden, wohl aber Taurin (Frémy und Valenciennes).

Bei'm Einsalzen von Fleisch geht ein grosser Theil der Fleischflüssigkeit und mit ihr die nahrhaften Substanzen in die Salzlake über, namentlich Albumin, Kreatin, milchsaure und phosphorsaure Salze (Liebig).

Die Heringslake enthält neben milchsauren und PO^5-Salzen auch Salze des Propylamins und Ammoniaks (Girardin und Marchand; Arch.

Pharm. 1863. Februarheft). Auf den Vorschlag von Proust und später von Liebig dient das Fleischextract als arzneiliches Mittel zur Wiederherstellung der Kräfte durch Blutverlust erschöpfter Personen. Die bayerische Pharmacopöe von 1859 hat ein Extractum Carnis (Fleischextract), aus Kuhfleisch zu bereiten, aufgenommen. Aus 10 Pfund Fleisch erhält man ungefähr 6 Unzen braunes Extract von Bratengeruch, von welchem 1 Drachme mit 4 Unzen heissem Wasser und 1/2 Drachme NaCl eine klare braungefärbte Lösung gibt, die als wohlschmeckende, sehr kräftige Fleischbrühe benutzt wird.

32 Pfund knochen- und fettfreies Ochsenfleisch, entsprechend 8 Pfund trockner Fleischsubstanz und 24 Pfund Wasser lieferten Liebig 1 Pfund Fleischextract, von welchem sich gegen 80 Procent in 85 grädigem Weingeist lösten, während die gewöhnlichen, grösstentheils aus Leim bestehenden Bouillontafeln an solchen Weingeist nur 4—5 Procent Lösliches abgeben. Der Gehalt dieser weingeistigen Auszüge an Kreatin und Kreatinin, welches letztere an der krystallinischen Fällung durch ZnCl erkannt wird, sowie die nach der Einäscherung des Extracts bleibenden löslichen phosphorsauren Salze, geben gute Anhaltspunkte zur Prüfung der Güte des Fleischextracts (Liebig, über d. Bestandth. d. Flüssigk. d. Fleisches, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 62, S. 257—369, Juni 1847).

Liebig's Fleischbrühe für Kranke (a. a. O. Bd. 91, S. 244. 1854). Man hackt 1/2 Pfund frisches Rind- oder Hühnerfleisch fein, mischt es mit 1 1/8 Pfund kaltem destillirten Wasser, dem man 4 Tropfen reine Salzsäure und 1/2 bis 1 Quentchen Kochsalz zugesetzt hat, gut durcheinander, trennt nach 1 Stunde die Flüssigkeit vom Ungelösten durch ein Haarsieb, ohne Pressung und zieht den Rückstand durch allmäliges Aufgiessen von 1/2 Pfund destillirten Wasser noch vollständiger aus.

Man erhält so etwa 1 Pfund „kaltes Fleischextract" von rother Farbe und angenehmem Fleischbrühegeschmack, welches man dem Kranken nach Belieben kalt nehmen lässt. Diese Fleischbrühe darf nicht erhitzt werden, da sie dann durch Abscheidung von Fleischalbumin und Blutroth dick gerinnt.

Ueber Extractum Carnis vergl. Liebig, Annal. Chem. Pharm. Januar 1865 und W. Horn, a. a. O. Juni 1865 sowie Arch. Pharm. Septbr 1865.

Protsäure. Von Limpricht 1863 in manchem Fischfleisch (so in dem des Plötzen, Leuciscus rutilus, in geringerer Menge auch in dem des Herings und Hornfisches) entdeckt. Sie scheidet sich aus der Fischfleischbrühe auf Zusatz einer Säure als weisser, amorpher Niederschlag ab, der getrocknet bernsteingelb und spröde und zu hellgelbem Pulver zerreiblich wird. Löslich in heissem Wasser, eingedampft wird diese Lösung gallertartig und trocknet zu leimartigen Stücken ein. Löslich in verdünnten Säuren und Alkalien. Die essigsaure Lösung wird durch Kaliumeisencyanür nicht gefällt; die des Ammoniaksalzes gibt mit den meisten Metallsalzen Niederschläge. Mit verdünnter SO^3 gekocht, gibt die Protsäure viel Leucin. Proc. Zusammensetzung: C = 53,5 bis 54,8, H = 7,1 bis 7,2, N = 15,8 bis 16,1 und O = dem an 100 Fehlenden.

Inosinsäure, entdeckt von Liebig 1847. Aus dem inosinsauren Baryt durch verdünnte SO^3 abzuscheiden (vergl. S. 205). Sie bildet einen sauren Syrup von Fleischbrühgeschmack, mischbar mit Wasser, aber durch Alkohol in weissen Flocken fällbar. Ihre Alkalisalze verbreiten bei'm Erhitzen einen angenehmen Bratengeruch. Inosinsaurer Kalk und Baryt bilden blätterige Krystalle; die Formel des letzteren = $BaO,C^{10}H^6N^2O^{10} + 6HO$. In der Inosinsäure sind Harnstoff, Oxalsäure und Essigsäure mit einander vereinigt: $C^{10}H^6N^2O^{10} + 4HO = C^2H^4N^2O^2 + C^4H^2O^8 + C^4H^4O^4$. Doch ist diese Spaltung noch nicht gelungen (Liebig).

Gregory konnte Inosinsäure nur aus Hühnerfleisch gewinnen und erhielt aus 7 Pfunden desselben kaum 4 Gramme derselben.

Limpricht erhielt (1864) aus Fleisch von Hornfischen Inosinsäure, deren Barytsalz = $2BaO,C^{20}H^{14}N^{4}O^{20}$ perlmutterglänzende Blättchen bildete; die Säure selbst schien krystallinische Körner zu bilden. Aus Heringen erhielt er ein Barytsalz = $2BaO,C^{26}H^{17}N^{5}O^{26} + 16HO$ in perlmutterglänzenden Blättchen.

Ueber Kreatin, Kreatinin, Sarkosin, Xanthin siehe später.

Nervensubstanzen.

Die wesentlichen Formbestandtheile des Nervengewebes (der Nervenstränge, Nervenhäute, der Ganglien, des Rückenmarks und Gehirns) sind Nervenröhren und Nervenzellen.

Die markhaltigen Nervenröhren oder Nervenprimitivfasern bestehen:

1) aus einer structurlosen zarten Hülle, der Nervenfaserscheide, die in chemischer Beziehung der Scheidensubstanz der Muskelfasern, dem Sarkolemm gleicht;

2) aus einer centralen, weichen und elastischen Faser, dem Axencylinder, dessen Substanz dem Muskelfibrin sehr ähnlich ist, aber von diesem durch Unlöslichkeit in salzsäurehaltigem Wasser sich unterscheidet und

3) aus einer zwischen beiden befindlichen zähflüssigen weichen Schicht, der Markscheide. Diese Marksubstanz der Nervenfasern, das Nervenmark, erklärt Lehmann für eine lösliche Proteïnverbindung in feinster Mengung mit einem durch leicht zersetzbare Seifen gelösten (phosphorhaltigen) Fett. Das Sichtbarwerden des Nervenfasermarks ist nach ihm weniger die Folge einer Gerinnung des eiweissartigen Körpers, als vielmehr Folge einer Trennung des Fettes von den sich zersetzenden Seifen und der albuminösen Substanz. Die marklosen Nervenfasern bestehen blos aus Axencylinder und Nervenfaserscheide.

Alle Nervenfasern stehen in Verbindung mit Nervenzellen, unter denen man runde, spindelförmige und sternförmige bemerkt, mit zarten Membranen und fein granulirtem Inhalt, bläschenförmigem Kern und deutlichem Nucleolus.

Nervenfasern und Nervenzellen vereinigen sich zu der grauen und der weissen Substanz (Substantia cinerea und S. medullaris). Letztere bildet die weisse Markmasse von Rückenmark und Gehirn und die Nerven und besteht wesentlich aus Nervenröhren; die graue Substanz enthält vorwiegend Nervenzellen und ist reicher an Blutgefässen, aber ärmer an Fett als die weisse Substanz.

Wie der lebende Muskel gewöhnlich neutral reagirt, aber während andauernder Leistung sauere Reaction annimmt, welche in der Ruhe wieder verschwindet, so auch die Nerven.

100 Theile frisches Menschengehirn geben bei 100° C. getrocknet 21,5 Th. Rückstand und bei'm Verbrennen 0,027 Theile Asche, welche vorherrschend aus saurem phosphorsauren Kali besteht.

Neben der eigenthümlichen albuminartigen Substanz der Nervenröhren, finden sich auch etwas gewöhnliches Eiweiss und Caseïn im Gehirn.

Nach Oscar Liebreich (Annal. Chem. u. Pharm. April 1865) existiren alle diejenigen Körper, die man als Cerebrin, Cerebrinsäure, Lecithin und als phosphorhaltige Fette bezeichnete, nicht primär im Gehirn, sondern sind Zersetzungsprodukte eines von ihm als Protagon bezeichneten Gehirnbestandtheils. Zu dessen Gewinnung tödtet man ein Thier durch Durch-

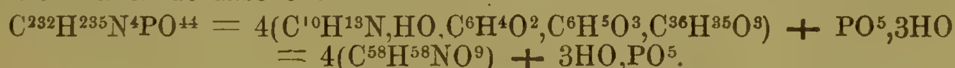
schneidung der Carotiden, perjicirt so lange Wasser durch die Arterien, bis die aus den Venen ablaufende Flüssigkeit farblos wird, nimmt das Hirn aus der Schädelhöhle heraus, befreit es von seinen hydropisch gewordenen Häuten, zerschneidet und zerreibt es und schüttelt den feinen Brei mit Aether und Wasser.

Man lässt die Mischung bei 0° C. stehen, bis sich die obere ätherische Schicht geklärt hat, nimmt dieselbe ab und schüttelt mit neuem Aether, welcher der Gehirnmasse das Cholesterin entzieht.

Aether und Wasser werden abfiltrirt, die auf dem Filter befindliche Masse wird mit Weingeist von 85 Vol. Proc. bei 45° C. digerirt, der Auszug warm filtrirt und auf 0° C. abgekühlt. Das gelöste Protagon scheidet sich in Flocken ab; man wäscht diese mit kaltem Aether, um anhängendes Cholesterin zu entfernen und löst wieder in Weingeist bei 45° C. Auf 0° C. abgekühlt, lässt diese Lösung das Protagon in radiär gestellten Nädelchen fallen, die in Aether schwer löslich sind. Bei 55° C. und darüber mit Alkohol behandelt, erleidet es schon eine Zersetzung und neben Krystallen erhält man auch Kügelchen bei'm Erkalten der Lösung. Reines Protagon quillt mit Wasser ungemein stark auf und bildet damit eine undurchsichtige, kleisterartige Masse; mit mehr Wasser gibt es eine opalisirende Lösung. Mit concentrirter Chlornatriumlösung gekocht, tritt Coagulation ein. Protagon löst sich in Eisessig. Schon zwischen 75° bis 100° C. erleidet das reine Protagon eine Zersetzung; stärker erhitzt bräunt es sich und verkohlt, die Kohle reagirt von Phosphorsäuregehalt sauer. Das Protagon enthält im Mittel C = 66,75, H = 11,75, N = 2,81, P = 1,23 und O = 17,46 Procent.

Der höchste C-gehalt = 67,2, der niedrigste H-gehalt = 11,1, der höchste N-gehalt = 2,88 und der höchste P-gehalt = 1,5 Procent.

Liebreich berechnet für das Protagon die Formel $C^{232}H^{241}N^4PO^{44}$. Mit concentrirtem Barytwasser 24 Stunden lang gekocht, liefert das Protagon als Zersetzungsprodukt die Basis Neurin $C^{10}H^{13}N$, fette Säuren mit den Schmelzungspunkten 57°,5 und 52°,5 (Stearinsäure, noch gemengt mit einer fetten Säure, deren Bleisalz löslich in Aether, die aber nicht Oelsäure ist) und Glycerinphosphorsäure. Liebreich gibt noch keine Spaltungsgleichung; bis auf Weiteres kann man die folgende als eine der Wahrheit sich nähernde ansehen:



$$C^{232}H^{235}N^4PO^{44} = 4(C^{10}H^{13}N,HO,C^6H^4O^2,C^6H^5O^3,C^{36}H^{35}O^3) + PO^5,3HO$$
$$= 4(C^{58}H^{58}NO^9) + 3HO,PO^5.$$

Das Neurin gibt mit HCl eine in feinen, seideglänzenden Nadeln kryst. hygroskopische Verbindung, die mit $PtCl^2$ das Salz $C^{10}H^{13}N,HCl,PtCl^2$ in 6seitigen orangegelben Täfelchen bildet.

Das von W. Müller (Annal. Chem. u. Pharm. Aug. 1857 u. März 1858) aus Gehirn isolirte Cerebrin hat die Formel $C^{34}H^{33}NO^6$ und bildet ein weisses, geruch- und geschmackloses, aus amorphen Kügelchen bestehendes, neutrales Pulver, unlöslich in kaltem Wasser, Weingeist und Aether, löslich in siedendem Weingeist und Aether. In kochendem Wasser quillt es wie Stärke auf. Mit concentrirter NO^5 behandelt, liefert es eine weisse, wachsartige Masse von der Zusammensetzung der Margarinsäure $C^{34}H^{34}O^4$. Mit concentrirter Schwesäure gibt das Cerebrin eine dunkelpurpurrothe Lösung.

Nach Wilhelm Müller finden sich im wässrigen Auszuge des Gehirns Inosit, Kreatin, Harnsäure, Milchsäure, flüchtige Säuren und eine Verbindung = $C^8H^9NO^4$. In dem durch Zusatz von Bleizuckerlösung erhaltene Coagulum der Hirnmasse findet sich: viel Cholesterin, fette Säuren, ein neutraler stickstoffhaltiger und ein phosphorhaltiger Körper. Erschöpft man das Gemenge mit warmem Aetherweingeist, so scheidet sich bei'm Erkalten aus dem Filtrate ein Gemisch von Cholesterin, einem phosphorhaltigen sauren Körper und von Cerebrin, welches durch Waschen mit Aether von diesen Beimengungen befreit wird.

Die phosphorhaltige ölige Säure des Gehirns.

Schon Vauquelin zog (1813) aus dem Gehirn ein gelbes, phosphorhaltiges Oel aus. L. Gmelin (Berzelius Jahresb. 1827) erhielt bei'm Auskochen der Gehirnmasse mit Alkohol Cholesterin, eine wachsartige und eine phosphorhaltige Substanz. Frémy zerlegte die fetten Stoffe des Gehirns in Cholesterin, Oleïn, Oleïnsäure, Margarinsäure, Oleophosphorsäure und Cerebrinsäure; ein Theil dieser Säuren ist mit Natron zu wirklichen Seifen verbunden.

Die Cerebrinsäure Frémy's ist nach von Bibra's und W. Müller's Untersuchungen ein noch unreines Cerebrin.

Darstellung der Oleophosphorsäure (acide oleophosphorique) nach Frémy. Das in feine Stückchen zerschnittene Gehirn wird mehre Male mit neuen Portionen Alkohol ausgekocht und das Ungelöste mehre Tage unter frischem Alkohol aufbewahrt, um den Rest des Wassers daraus zu entfernen. Nach dem Auspressen wird die coagulirte Gehirnmasse mit siedendem Aether ausgezogen und vom Auszuge der Aether abdestillirt. Aus der hinterbleibenden klebrigen Masse zieht kalter Aether die Oleophosphorsäure aus; nach Abdunsten des Aethers wird der Säure das anhängende Natron durch verdünnte SO^3 entzogen.

Die Oleophosphorsäure ist eine gelbe, klebende Masse, die im siedenden Wasser ein wenig aufquillt, ohne sich zu lösen. Mit Aetzkalilauge gekocht, liefert sie ölsaures und phosphorsaures Alkali und freies Glycerin. Mit Alkalien in der Kälte gesättigt, bildet sie lösliche Seifen, mit den übrigen Basen unlösliche Salze. Ihr Phosphorgehalt beträgt nur Procent. Bei'm Verbrennen bleibt PO^5-haltige sauer reagirende Kohle. Nach Berthelot und de Luca ist die klebrige Substanz des Gehirns und Eigelbs glyceroleophosphorsaures Natron (vergl. S. 216).

Die sogenannten Amyloïdkörperchen des menschlichen Gehirns, welche mit Jod und Schwefelsäure behandelt, sich violettroth färben, sind nach C. Schmidt den stickstoffreichen Albumiden anzureihen, nicht den Cellulosesubstanzen oder anderen Kohlehydraten (Annal. d. Chem. u. Pharm. Mai 1859); Wöhler und Fittig (Grundriss der organischen Chemie. 6. Aufl. 1863) erklären diese Körperchen für Cholesterin. Der Gehirnsand enthält Harnsäure.

Chemische Beschaffenheit der Gewebe und Flüssigkeiten des Auges.

Die Krystallinse ist in eine Kapsel, die Linsenkapsel, eingeschlossen und bildet eine schleimige Masse von zahllosen übereinander liegenden äusserst, feinen Schichten. Die oberen Schichten sind ziemlich weich und zerfliessen nach dem Tode (Morgagnische Feuchtigkeit); die inneren Schichten werden härter und faserig.

Dieselben treten wie die Schalen einer Zwiebel deutlicher hervor, wenn die Linse gekocht wird, wobei sie erhärtet und das Ablösen der einzelnen Schichten gestattet. Jede Schale besteht aus plattliegenden klaren Fasern, die dicht aneinander gefügt sind.

Die in der Krystalllinse eingeschlossene Flüssigkeit ist concentrirter, als irgend eine andere Flüssigkeit des Körpers, vollkommen durchsichtig und farblos; (die Krystalllinse des Schweines hinterlässt bei'm Trocknen 37,5 Proc Rückstand).

Nach Frémy und Valenciennes besteht der Krystallkörper des Säugethierauges aus im Wasser unlöslichen Fasern, welche im Centrum durch Alphaalbumin, das bei 65° C. coagulirt, vereinigt sind. Nach Aussen hin sind die Fasern durch Betaalbumin verbunden, das bei Siedehitze nicht coagulirt. Beide Albuminvarietäten färben kochende Salzsäure nicht blau.

Die Substanz der Krystalllinsen der Vögel, Reptilien und Batrachier ist nur wenig von der der Säugethiere verschieden.

Der Krystallkörper der Fische besteht nach aussen hin aus Betaalbumin, nach innen aus einem festen, in Wasser unlöslichen Eiweisskörper, dem Phakonin. Es enthält

	C	H	N	O	
Phakonin	= 52,11 —	7,96 —	16,53 —	23,67	Proc.
Alphaalbumin	= 51,89 —	6,75 —	15,46 —	25,90	„
Betaalbumin	= 52,8 —	7,3 —	16,0 —	23,9	„

In dem durch Staar veränderten Krystallkörper eines Pferdes fand Frémy Alpha- und Betaalbumin in Wasser unlöslich geworden, unter Bildung fast undurchsichtiger, leicht von einander zu trennender Membranen, welche eingeäschert nicht mehr Asche gaben, als gewöhnliches Eiweiss.

Die durchsichtige Hornhaut (tunica cornea) zeigt eigenthümliches Gewebe und verhält sich wie chondringebender Knorpel.

Die harte Haut (tunica sclerotica) besteht aus einem dichten Gewebe sehniger Fasern und gibt bei längerem Kochen mit Wasser Leim.

Der Raum vor der Linse, die vordere Augenkammer, ist mit der wässrigen Augenfeuchtigkeit (humor aqueus), der grosse Raum hinter der Linse, die hintere Augenkammer ist mit dem Glaskörper oder der Glasfeuchtigkeit (humor vitreus) angefüllt.

Zahlreiche Häute durchsetzen den Glaskörper in seinem Innern, verwandeln ihn in einen zellenförmigen Körper und verleihen seiner Masse inneren Zusammenhang. Humor vitreus und Humor aqueus enthalten nicht ganz 2 Procent feste Stoffe in Wasser gelöst; diese bestehen bei der Glasfeuchtigkeit aus Albumin, Harnstoff, Kochsalz etc., im Humor aqueus findet man fast kein Albumin.

Das schwarze Pigment, Melanin, durchzieht die Aussenseite der Aderhaut (tunica choroidea) und liegt als mikroskopische braune Körnchen in eigenen geschlossenen Zellen. Es enthält gegen 14 Procent Stickstoff, gibt eisenhaltige Asche und löst sich in Kalilauge mit dunkelgelber Farbe.

Albumide und Fermente der Pflanzen.

Lösliches Pflanzeneiweiss, Pflanzenalbumin findet sich in den kalt ausgepressten Säften frischer Blätter, saftiger Stengel, Knollen und Wurzeln; in den Samen ist es in kleineren Mengen vorhanden und wird daselbst von in Wasser unlöslichen Albumiden begleitet. Bei'm Erhitzen der Pflanzensäfte zum Sieden scheidet es sich im geronnenen Zustande aus. Viele solcher Pflanzensäfte, in denen man Pflanzenalbumin annimmt, werden auch bei'm Ansäuern mit Essigsäure gefällt und der Niederschlag unterscheidet sich nicht von dem durch Coagulation derselben Säfte erhaltenen. (So bei dem Safte der Blätter von Morus alba, Georginen und bei dem der Kartoffeln nach H. Ludwig). Das Pflanzenalbumin ist unlöslich in Ammoniakflüssigkeit. Das Kartoffelalbumin hinterlässt bei'm Verbrennen 11,2 Procent Asche, arm an

phosphorsauren Salzen, aber reich an Kieselerde (100 Theilen Asche enthalten 19 Theilen SiO^2). Der Schwefelgehalt des Kartoffelalbumins beträgt 0,86 Proc. (W. Tod.)

Albumin aus Weizenmehl enthält nach Dumas C = 53,74, H = 7,10, N = 15,66, O = 23,50 Procent (einschliesslich kleiner Mengen von Schwefel.)

In Folge ihres Gehaltes an Albumin besitzen die ausgepressten frischen Pflanzensäfte eine grosse Neigung zur Gährung und Fäulniss; es muss desshalb bei Bereitung von Pflanzenextracten für rasche Entfernung des Albumins durch Coagulation in der Wärme oder Behandlung der Säfte mit Weingeist, welcher das Albumin fällt, gesorgt werden.

Legumin (Braconnot). Syn. Pflanzenleim der Hülsenfrüchte (Berzelius, Einhof). Pflanzencasein (Liebig). Zu seiner Gewinnung werden frische, grüne Erbsen zerquetscht, der Brei wird mit kaltem Wasser angerührt, die trübe Flüssigkeit durch ein Haarsieb von den Gewebstheilen getrennt, in hohen Glascylindern ruhig hingestellt um das Stärkemehl sich absetzen zu lassen, die klare Flüssigkeit davon abgegossen und mit Essigsäure schwach angesäuert. Das in weissen Flocken niederfallende Legumin wird auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen, noch feucht abgenommen und auf Porzellantassen dünn ausgebreitet bei gelinder Wärme getrocknet. Es erscheint als gummiartige, gelbliche, durchsichtige, leicht zu pulvernde Stücken. Röthet feucht das Lacmuspapier. In Wasser nicht merklich löslich, aber leicht in verdünnter, kalter Essigsäure; diese Lösung trübt sich nicht bei'm Kochen. Sie wird gefällt durch NO^5, HCl, SO^3, Gerbsäure, Kaliumeisencyanür, ammoniakalischen Bleiessig und Kalkwasser bei'm Erwärmen. Das Legumin löst sich leicht in Aetznatronlauge, Aetzammoniak und kaltem Kalkwasser zu neutral reagirenden Flüssigkeiten. Bei'm Erhitzen scheidet sich aus der Kalklösung geronnener Legnminkalk ab.

Die Legumin-Ammoniak-Lösung wird gefällt durch Essigsäure (der Niederschlag löst sich in überschüssiger Essigsäure), NO^5, SO^3, HgCl, essigsaures Bleioxyd, Gerbsäure.

Das Erbsenlegumin enthält nach Dumas und Cahours: C = 50,53, H = 6,91, N = 18,15 und O = 24,41 Procent (einschliesslich kleiner Mengen von Schwefel).

In den grünen Erben findet sich neben Legumin auch lösliches Pflanzenalbumin.

Aus getrockneten Erbsen erhält man Legumin durch Aufweichen derselben mit kaltem ammoniakalischen Wasser, Zerreiben, Klären des Auszugs durch Ruhe und Fällung des abgegossenen Auszugs durch Essigsäure.

W. Knop zog (1858) aus Erbsen mittelst Aether 2,5 bis 2,6 Procent braunrothes, dickflüssiges, schwer verseifbares, leicht ranzig werdendes Oel aus, welches zwar weder S noch N, aber 1,25 Proc. Phosphor neben 66,9 Proc. C. und 9,5 Procent H enthielt; Beneke fand in dem alkoholischen Auszuge der Saaterbsen Cholesterin (aus 5 Pfund Erbsen 1,5 Gramme desselben).

Auch in den Bohnen und Linsen ist das Legumin nachgewiesen.

Dumas fand in den durch Essigsäure aus der Emulsion von süssen Mandeln gefällten, von Oel befreiten Mandelcasein C = 51,02, H = 6,87, N = 15,80, O = 25,74 und S = 0,57 Procent. In den Mandeln wird es begleitet von löslichem Pflanzenalbumin und Emulsin (siehe später).

Albumide der Getreidearten, namentlich des Weizens und Roggens.

I. B. Beccari (de frumento, Bologna 1744) zerlegte das Weizenmehl durch Kneten des Weizenteigs mit kaltem Wasser in Amylum und Kleber (Gluten), frisch eine elastische, trocken hornartig werdende Masse.

G. Taddei trennte 1820 den Kleber Beccari's in einen in Weingeist löslichen Theil, das Gliadin und in einen darin unlöslichen, das Zymom.

Berzelius erklärte 1828 Taddei's Zymom für geronnenes Pflanzenalbumin und empfahl für dasselbe den von Wahlenberg gewählten Namen Samenweiss. Das Gliadin von Taddei zerlegte Berzelius in eine in Essigsäure lösliche und daraus durch kohlensaures Ammoniak wieder fällbare Substanz, den Pflanzenleim und in einen darin unlöslichen, schleimigen Stoff, welcher wohl mit dem Mucin von Saussure einerlei ist.

Aus der weingeistigen Abkochung des rohen Weizenklebers durch Vermischen mit einem gleichen Volumen Wasser und Eindunsten auf $^1/_{16}$ erhielt Saussure eine Abscheidung von Pflanzenleim, während sein Mucin gelöst blieb und bei'm Verdunsten der Lösung in fester Form erhalten wurde.

Mechanisch beigemengt enthalten die genannten stickstoffhaltigen Hauptbestandtheile des rohen Weizenklebers Cellulose, Stärkemehl, Fett, Farbstoffe, riechende Substanzen und Aschenbestandtheile.

Boussingault (Berzelius Jahresb. 1839) fand für das in Wasser lösliche, durch Erhitzen zum Sieden geronnene Pflanzenalbumin des Weizens (a) und den Pflanzenleim (b) desselben gleiche procentische Zusammensetzung, während er den mucinhaltigen Pflanzenleim (c) stickstoffärmer fand, als beide und als den aus Zymom, Gliadin und Mucin gemengten rohen Kleber (d).

	C	H	N	O (einschl. kleiner Mengen von S)
a)	52,7 —	6,9 —	18,4 —	22,0 Procent.
b)	52,3 —	6,5 —	18,9 —	22,3 „
c)	54,2 —	7,5 —	13,9 —	24,4 „
d)	53,5 —	7,0 —	15,0 —	24,5 „

Dumas und Cahours (Berzelius, Jahresb. 1844) befreiten den rohen Weizenkleber durch Waschen mit kaltem Wasser von löslichem Pflanzenalbumin, durch Kochen mit Alkohol von Gliadin (a), durch Aether von Fett und durch Digestion mit Diastaselösung bei 70° bis 80° C. von Stärkemehl; den so gereinigten Kleber nennen sie Pflanzenfibrin (Berzelius coagulirtes Pflanzenalbumin), dessen Zusammensetzung unter (b) angegeben ist.

	C	H	N	O (einschl. kleiner Mengen von S)
a)	53,46 —	7,13 —	16,04 —	23,37 Procent.
b)	53,23 —	7,01 —	16,41 —	23,35 „

R. Günsberg (Will's Jahresbericht f. 1862) zerlegte den rohen Weizenkleber:

1. in einen weder in Weingeist noch in kochendem Wasser löslichen Körper (Kleberfibrin),
2. in einen in Weingeist löslichen, aber in kochendem Wasser unlöslichen Stoff (Klebercaseïn),
3. in einen in Weingeist und in kochendem Wasser löslichen Stoff (Kleberleim) und
4. in eine in kaltem Wasser lösliche (nicht näher untersuchte) Substanz.

	C	H	N	O
Klebercaseïn	54,41 —	7,28 —	14,10 —	24,21 Procent.
Kleberleim	52,68 —	6,77 —	17,76 —	22,79 „

H. Ritthausen (Will's Jahresb. f. 1862) zerlegte den im trocknen Zustande 7,7 Procent des Weizenmehls betragenden Kleber durch wiederholte Behandlung mit siedendem Weingeist von 80 bis 85, dann von 75 Proc. in ungelöst bleibendes Pflanzenfibrin und in nebst Fetten und Salzen sich lösendes Pflanzencaseïn (Mucin) und Pflanzenleim (Glutin). Bei'm Erkalten der von Weingeist durch Destillation befreiten Lösung setzt sich zuerst fetthaltiges Pflanzencaseïn, dann ein Gemisch aus solchem mit Pflanzenleim, dann fast reiner Pflanzenleim als durchsichtige fadenziehende Masse ab, während in Lösung eine dextrinartige, Cu^2O^2 zu Cu^2O reducirende

Substanz bleibt. Frisch ausgeschieden, wiederholt mit kaltem absoluten Alkohol behandelt, nehmen Pflanzencaseïn und Pflanzenleim eine erdige, leicht zerreibliche Beschaffenheit an, während sie ohne diese Behandlung getrocknet, hornartig zusammenbacken. Durch Aether entzieht man ihnen anhängendes Fett, durch Lösen mit heissem 50 procentigen Weingeist und Abkühlen, reinigt man das Pflanzencaseïn von Pflanzenleim, der in kaltem Weingeist gelöst bleibt. Der Pflanzenleim wird von beigemengtem Caseïn durch Behandlung mit verdünnter Essigsäure getrennt. Pflanzenfibrin und Pflanzencaseïn enthalten nach ihm gegen 1 Procent Schwefel und der bei 130° C. getrocknete Pflanzenleim 0,78 bis 0,92 Procent Schwefel, 17,91 bis 18,13 Procent N und 0,26 Procent Asche. Mit Wasser gekocht, zerlegt sich der Pflanzenleim in einen löslichen Theil, welcher 17,57 Procent N nnd 0,65 S und in einen unlöslichen, der 16,6 Procent N und 1,06 Procent S enthält.

Eigenschaften der einzelnen Kleberbestandtheile.

Das Zymom (Taddei), coagulirtes Pflanzeneiweiss (Berzelius), Pflanzenfibrin (Liebig), ist eine grauweisse, zerreibliche Masse, löslich in kalter verdünnter Kalilauge, in Essigsäure zu Gallerte anschwellend; Mineralsäuren fällen dasselbe aus beiden Lösungen.

Das Pflanzencaseïn löst sich nicht in Wasser, leicht in verdünntem Weingeist und in verdünnter Essigsäure. Mit Wasser gekocht, verliert es diese Löslichkeit, ebenso bei'm Fällen seiner essigsauren Lösung durch Ammoniak. (Ritthausen).

Der Pflanzenleim (das reine Gliadin) ist leicht in Weingeist von 40° bei 80° C. löslich. In Berührung mit kaltem Wasser löst sich etwas Leim zu schäumender, opalisirender Flüssigkeit, fällbar durch Gerbsäure und kohlensaures Natron. Löslich in Essigsäure, bei unvollständiger Neutralisation mit Alkali fällt Pflanzenleim und in Lösung bleibt viel phosphorsaurer Kalk. Die essigsaure Lösung wird durch Kaliumeisencyanür und Hg^2O,NO^3 gefällt (Ritthausen).

Das Gliadin aus Roggen ist frisch gelb, biegsam, knetbar, von Brotgeruch; getrocknet braun, harzartig, von glasigem Bruch, schwer zu pulvern. Unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser, löslich in siedendem Weingeist, daraus fällbar durch Wasser, Gerbsäure, HgCl und Bleizucker. Mit Aetzkalilauge und etwas Bleizucker gekocht, schwärzt sich die Flüssigkeit durch Abscheidung von Schwefelblei (Heldt, Berzelius, Jahresb. 1843).

Das Mucin (Saussure) ist im frischen, hydratischen Zustande eine schleimige, weisse Masse, getrocknet hart, farblos durchsichtig, löslich in siedendem Weingeist, unlöslich in Essigsäure. Liefert H^3N bei der trocknen Destillation, enthält aber weniger Stickstoff als Zymom und Gliadin. Besitzt die Fähigkeit, den Stärkekleister in Dextrin und Zucker umzuwandeln, obgleich nicht in so hohem Grade, als die Diastase des Gerstenmalzes, welche aus einem kaltbereiteten wässrigen Malzauszuge durch Alkohol in schleimigen Flocken gefällt wird. Durch Kochen mit Wasser verliert die Diastase ihre zuckerbildende Kraft. (Vergl. S. 109).

Mège Mouriès entdeckte im Weizenkorn eine „membrane embryonnaire" und eine lösliche Substanz, sein „Cerealin", denen ebenfalls die Fähigkeit zukommt, Stärkemehl in Dextrin und Zucker überzuführen.

Ueber „die Getreidearten und das Brod" siehe das gleichnamige Werk von Bibra's (Nürnberg 1860), über Nahrungsmittel und Genussmittel die Werke von Moleschott, Eduard Reich, von Bibra und von Rochleder.

Emulsin oder **Synaptase** (Amygdalinferment).

Die süssen und bitteren Mandeln geben an kaltes Wasser mehre Albumide ab, nämlich 1) durch Hitze gerinnbares Pflanzenalbumin, 2) ein Albumid, fällbar durch Essigsäure (Mandelcaseïn) und 3) durch Alkohol aus der Mandelemulsion fällbares Emulsin. Vergleiche Bull (Ann. Ch. und Pharm. Februar 1849).

Das Emulsin bildet durchscheinende, gelbliche, glasglänzende Stücke oder eine weisse, amorphe Masse von saurer Reaction. Das durch Alkohol aus caseïnfreier Mandelemulsion gefällte Emulsin enthält noch 20 bis 40 Proc. phosphorsauren Kalk und Talkerde; versucht man diese zu entfernen, so erleidet es eine Zersetzung. Bull fand im Emulsin nach Abzug der Asche C = 43,06, H = 7,20, N = 11,52, S = 1,25 und O = 36,97 Procent. Das Emulsin besitzt die Fähigkeit, eine wässrige Lösung des Amygdalins bei gewöhnlicher Temperatur binnen kurzer Zeit in Blausäure, Bittermandelöl nnd Zucker zu zerlegen. Durch Erhitzung mit Wasser verliert es diese Fähigkeit; es gerinnt alsdann und zerfällt in verschiedene Produkte.

Myrosyn (Senfferment).

In den Samen des weissen und schwarzen Senfs findet sich unter anderen stickstoff- und schwefelhaltigen organischen Verbindungen das fermentartig wirkende Myrosyn. Es lässt sich aus den zerquetschten Samen durch kaltes Wasser ausziehen und scheidet sich aus wässriger Lösung bei 60° C. in geronnenem unwirksamen Zustande ab; kalter Alkohol fällt es aus kalter wässriger Lösung im wirksamen Zustande.

Haupteigenschaft des Myrosins: Zerlegung des krystallisirbaren myronsauren Kalis des schwarzen Senfsamens in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nach mehrstündiger Einwirkung in ätherisches Senföl (Schwefelcyanallyl), Krümelzucker und schwefelsaures Kali; nebenbei bemerkt man als weitergehende Produkte der Zerlegung Cyanallyl und freien Schwefel (vergl. ätherisches Senföl).

Die Hefe.

Anton von Leeuwenhoek (Arcana Naturae detecta 1722) erkannte zuerst durch das Mikroskop die Hefenkügelchen; dessen ungeachtet erklärte Fabroni (1787) die Hefe für eine, dem Kleber identische, animalisch-vegetabilische Substanz. Cagniard de Latour lehrte (1835), dass die Bierhefe aus Kügelchen bestehe, fähig, sich durch Knospung fortzupflanzen und in Folge ihrer Vegetation in süssen Flüssigkeiten den Zucker in Weingeist und Kohlensäure zu zerlegen.

Dasselbe lehrte Schwann (1837); er zeigte, dass die Luft etwas durch Hitze Zerstörbares enthalten müsse, was die Gährung in Flüssigkeiten veranlasse.

Liebig lehrte dann, Fermente seien ausserordentlich veränderliche, in Zersetzung begriffene Substanzen, die den Zustand ihrer Zersetzung auf die in ihrer Nähe befindlichen Körper übertrügen. Pasteur stellte sich (seit 1856) auf die Seite von Cagniard de Latour und Schwann und stellte durch Versuche fest, dass die verschiedenen Erscheinungen der alkoholischen Gährung aus der Gegenwart von Hefenpflänzchen als lebenden Organismen erklärt werden müssen. Er isolirte (1862) aus

der atmosphärischen Luft die Keime, durch deren Einführung in organische Flüssigkeiten, Gährungsprocesse hervorgerufen werden.

Th. Bail beobachtete (1857) das Zerfallen von Schimmelfäden in Bierwürze zu Hefenpilzzellen.

Hermann Hoffmann (Mykolog. Studien über d. Gährung 1860) erkannte in dem Staube auf Beeren, Zwetschen, Bohnen etc. mikroskopische Pilzsporen und Glieder von Oïdium, Monilia, Torula etc.; unter Wasser entwickelten dieselben zahlreiche Hefenzellen, wie man sie in den gährenden Fruchtsäften findet.

Die Bierhefe stammt nach H. Hoffmann vorzugsweise von den weitverbreiteten Schimmelpilzen Penicillium glaucum oder Ascophora Mucedo ab. Ueber Ober- und Unterhefe vergl. S. 104—105.

Mit kaltem Wasser ausgewaschen, gibt die Bierhefe ein Filtrat, in welchem neben den gewöhnlichen Bierbestandtheilen (Alkohol, Zucker, Dextrin, freien Säuren und Eiweiss) auch Ammoniaksalze vorhanden sind.

Weingeist und Aether entziehen der mit Wasser erschöpften und getrockneten Hefe Bitterstoff, Harz, festes und flüssiges Fett und lassen ein Gemenge aus Hefencellulose $C^{12}H^{10}O^{10}$ und Hefenproteïnsubstanz zurück; letztere ist löslich in Essigsäure (Mulder, Schlossberger). In frischer Hefe beobachtete Carl Schmidt auch oxalsauren Kalk. (Die Bildung von Bernsteinsäure bei der Alkoholgährung beobachtete C. Schmidt schon vor Pasteur.) Amylum fehlt in der Hefe. Payen fand in der Bierhefe 63 Proc. Proteïnstoffe, 29 Proc. Cellulose, 6 Proc. Asche und 2 Proc. Fette.

Schlossberger isolirte die Hefenproteïnsubstanz (diese ist löslich in verdünnter Kalilauge, fällbar daraus durch Essigsäure und wieder löslich in überschüssiger Essigsäure) und fand in dem aus Oberhefe dargestellten Albumid C = 55,53, H = 7,50, N = 14,01 und O = 23,22 Procent Mulder fand darin C = 54,35, H = 7,04, N = 16,03 und O = 22,58 Proc. Schlossberger stellte dafür die Formel $C^{36}H^{28}N^{4}O^{10} + 2HO$ auf. Mitscherlich fand in der trockenen Oberhefe 7,65 Proc. und in der Unterhefe 7,5 Proc. Asche. Diese enthielt:

	KO		PO^5		$2CaO,PO^5$		$2MgO,PO^5$	
bei Oberhefe	39,8	—	41,8	—	2,3	—	16,8	Proc.
bei Unterhefe	28,3	—	39,5	—	9,7	—	22,6	„

Die ausgewaschene Hefe (das Gemenge aus Hefenproteïnsubstsnz und Hefencellulose) enthält nach Abzug der Asche:

	C	H	N	O	S	P
nach Mitscherlich	47,0 —	6,6 —	10,0 —	35,8 —	0,6 Proc.	Spuren (aus Oberhefe),
nach Schlossberger	49,8 —	6,5 —	11,8 —	31,0 Proc. (aus Oberhefe),		
	50,1 —	6,7 —	12,4 —	31,6		
nach Schlossberger	47,9 —	6,2 —	9,77 —	35,6 Proc. (aus Unterhefe),		
	48,0 —	6,7 —	9,80 —	35,9		
nach R. Wagner	49,8 —	6,8 —	9,2 —	28,9 und 5,2 Proc. Asche (aus Unterhefe).		

H. Ludwig berechnet aus diesen Analysen das Verhältniss zwischen Cellulose und Proteïnsubstanz zu:

$C^{12}H^{10}O^{10} + 3(C^{36}H^{28}N^{4}O^{16})$ = Oberhefe nach Schlossbergers Analysen,
$2C^{12}H^{10}O^{10} + 3(C^{36}H^{28}N^{4}O^{16} + 2HO)$ = Oberhefe nach Mitscherlichs Analysen,
$2C^{12}H^{10}O^{10} + 3(C^{36}H^{28}N^{4}O^{20} + HO)$ = Oberhefe nach Wagners Analysen und
$C^{12}H^{10}O^{10} + C^{36}H^{28}N^{4}O^{10}$ = Unterhefe nach Wagners Analysen.

Diese empirischen Formeln zeigen die Abnahme der eiweissartigen Substanz in der Unterhefe, sowie den geringeren Sauerstoffgehalt derselben.

Denkt man sich die Gerbsäure $C^{18}H^{8}O^{12}$ mit $2H^{3}N$ verbunden und davon 2 Aequivalente Sauerstoff hinweggenommen, so erhält man $C^{18}H^{14}N^{2}O^{10}$, d. i. $\frac{1}{2}$ $C^{36}H^{28}N^{4}O^{20}$ = Proteïnsubstanz der Oberhefe (H. Ludwig).

Die Hefe zerlegt den Zucker in wässriger Lösung in Alkohol und Kohlensäure; als Nebenprodukte treten dabei auf: Glycerin, Bernsteinsäure und Fuselöle, die sich in der gegohrenen Flüssigkeit und Cellulose nebst Fett, die sich in der Hefe finden (vergl. S. 34—35 und S. 99). Enthält die gährende Flüssigkeit eiweissartige Stoffe und phosphorsaure Salze, so vermehrt sich die Hefe durch Aufnahme von Proteïnsubstanz; sie bildet letztere nach Pasteur, wenn Ammoniaksalze zugegen sind.

Die Hefe verliert ihre Fähigkeit, den Zucker in Alkoholgährung zu versetzen: durch mechanische Zerreibung, durch Fäulniss bei Aufbewahrung in feuchtem Zustande, durch Erhitzen mit Wasser auf 100° C., durch Zusammenbringen mit Metallsalzen (namentlich Hg- und Ag-salzen) und durch schweflige Säure. Die Alkoholgährung wird suspendirt oder doch verlangsamert: durch Temperaturerniedrigung, durch Weingeist (absoluter Alkohol vernichtet die Gährungsfähigkeit der Hefe), Holzgeist, ätherische Oele, concentrirte Lösung von Zucker, Kochsalz etc.

Wässrige Blausäure hemmt nur vorübergehend die Alkoholgährung; Brechweinstein und arsenige Säure unterdrücken dieselbe nicht.

Bei der Fäulniss der Bierhefe entstehen nach A. Müller und O. Hesse Milchsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Propionsäure, Butteressigsäure, Caprylsäure und Caprylcaprinsäure, ferner Ammoniak, Trimethylamin, Aethylamin, Amylamin, Caproylamin und Caprylamin, endlich Leucin, Pseudoleucin und Tyrosin.

Die **Essigmutter** (Ulvina seu Mycoderma aceti) ist nach R. D. Thomson reich an Cellulose und gibt an Natronlauge eine albuminöse Substanz ab. Zwischen Papier gepresst, enthält die frische Substanz 94,53 Proc. Wasser, 0,34 Proc. Aschenbestandtheile (Alkalisalze, CaO,SO^{3}, CaCl und wenig $3CaO,PO^{5}$) und nur 5,13 Procent organischer Substanz. Die Essigmutter besitzt nur geringes Vermögen, den Zucker in Alkohol und Kohlensäure zu verwandeln, aber in hohem Grade die Fähigkeit, Zucker und Alkohol in wässriger Lösung in Essig überzuführen, sobald nur die Flüssigkeit der Luft grosse Oberfläche bietet und die Essigmutter sich theilweise in der Flüssigkeit und theilweise in der Luft befindet.

Die Verdauungsflüssigkeiten (Fermente) des Thierkörpers.

Der Mundspeichel ist ein Gemenge des von den Schleimhäuten der Mundhöhle abgesonderten Mundschleims mit den Absonderungsflüssigkeiten der Speicheldrüsen. Er ist trübe, fadenziehend und sondert in der Ruhe eine schleimige Masse aus, die aus Fetzen von Plattenepithelium und Schleimkörperchen besteht.

Der unfiltrirte menschliche Speichel hinterlässt 0,5 bis 1,2 Procent, der filtrirte nur 0,3 bis 0,8 Procent Trockensubstanz, worin auf 0,5 Theile anorganische Stoffe (KCl, NaCl, phosphors. NaO, sehr wenig phosphors. CaO und MgO und Rhodankalium) nur 0,3 Theile organische Stoffe kommen; in letzteren kommen auf 0,16 Theile Epithelialgebilde 0,14 Theile in Wasser löslichen stickstoffhaltigen Ptyalin's. Die Menge des von Treviranus, Tiedemann und L. Gmelin und Ure nachgewiesenen Schwefelcyankaliums beträgt nur 0,006 Procent des Speichels.

Die Reaction des Speichels ist gewöhnlich schwach alkalisch, zuweilen schwach sauer.

Der gemengte Mundspeichel besitzt die Eigenschaft, den Stärkekleister in Dextrin und Krümelzucker umzuwandeln. Mialhe nennt das durch Alkohol aus dem gemengten Mundspeichel gefällte Gemenge von Schleim und zelligen Gebilden Diastase salivaire, Speicheldiastase. Das Ptyalin von Berzelius ist damit nicht zu verwechseln. Man erhält es durch Eindunsten des Speichels, Ausziehen der trockenen Masse mit Alkohol, Ansäuren des Ungelösten mit Essigsäure, abermaliges Eindunsten, Extrahiren des Rückstands mit Alkohol und Ausziehen des Ungelösten mit Wasser, welches das Ptyalin aufnimmt und damit eine schleimige Flüssigkeit gibt, die weder bei'm Erhitzen zum Sieden gerinnt, noch durch Mineralsäuren, Alkalien, Metallsalzen, auch nicht durch Gerbsäure gefällt wird. Die Ptyalinalkalien fällen Bleisalze und bräunen sich bei'm Kochen ihrer Lösung unter Abscheidung häutiger Zersetzungsprodukte.

Die Speichelsteine des Menschen bestehen aus phosphorsaurem Kalk mit etwas Schleim; zuweilen enthalten sie auch etwas kohlensauren Kalk.

Der Bauchspeichel oder pankreatische Saft, das Secret der Bauchspeicheldrüse, reagirt alkalisch und enthält eine stickstoffhaltige Substanz, welche bei 37° C. Stärkekleister rasch in Dextrin und Zucker umwandelt und Fette in Glycerin und fette Säure zerlegt. Zwischen 70° und 72° C. gerinnt das Pankreasferment (die Pankreasdiastase) in weissen Flocken und hat alsdann ihre Fähigkeit, auf Stärkekleister und Fette zu wirken, verloren. Aus dem auf 0° C. abgekühlten pankreatischen Safte scheidet sich das Pankreasferment als schleimige Gallerte ab, die zu leimartiger Masse eintrocknet, in kaltem Wasser sich löst und noch zuckerbildend auf Stärkekleister wirkt. Die Lösung wird gefällt durch Cl, Br, J, SO^3, HCl, PO^5, Fe^2Cl^3, HgCl, CuO- und PbO-salze (C. Schmidt).

Der Magensaft (seinen wesentlichen Bestandtheilen nach das Secret der Labdrüsen) besitzt saure Reaction durch einen Gehalt an freier Salzsäure und freier Milchsäure. L. Gmelin fand im Magensaft des Pferdes 1,05 Procent organische und 0,55 Procent anorganische Stoffe; C. Schmidt in dem des Hundes 1,73 Procent, in dem des Menschen nur 0,32 Procent organische Stoffe und nur 0,02 Procent freie Salzsäure. Der Magensaft löst Proteïnkörper und leimgebende Gewebe nicht blos auf, sondern ändert sie auch um und macht sie darmaufsaugungsfähig; (bildet daraus sogenannte Peptone, d. h. Substanzen, welche die Eigenschaft, durch Kochen zu gerinnen, verloren haben und durch verschiedene Fällungsmittel für Albumide nicht mehr gefällt werden). Das Verdauungsprincip des Magensafts, von Schwann und Wasmann als Pepsin bezeichnet, lässt sich nach Frerichs aus dem Magensafte durch Zusatz von etwas Alkohol fällen. Der erhaltene flockige, stickstoff- und schwefelhaltige Niederschlag löst sich wieder in Wasser; die Lösung besitzt nach Zusatz von etwas Milchsäure oder Salzsäure stark verdauende Eigenschaften und verliert diese durch Kochen, ohne dabei zu gerinnen. Gerbsäure, Quecksilberchlorid und Bleiessig fällen die Lösung.

Nach Boudault erhält man durch Mischen des natürlichen Magensaftes mit Amylum und sorgfältiges Eintrocknen denselben in einer Form, in welcher es sich als Arzneimittel anwenden lässt. Nach Dr. Stephan und Apotheker Lamatsch in Wien bereitet man ein arzneilich anwendbares Pepsinpräparat durch Abschaben der Drüsenhaut des Labmagens des Rindes, Auspressen des Abschabsels und vorsichtiges Verdunsten des Saftes bei sehr gelinder Wärme.

Der schleimige Darmsaft wandelt nach Bidder und C. Schmidt nicht blos Stärkekleister in Dextrin und Zucker um, sondern fördert auch gleich dem pepsinhaltigen Magensafte die Verdauung von geronnenem Eiweiss, Fleisch und anderen Proteïnstoffen. (Nach F. G. Smitt und Brown-Sequard vermag auch der speichelfreie Magensaft Stärkekleister in Zucker überzuführen.)

Die Galle, im Wesentlichen gallensaures Natron von alkalischer Reaction, wirkt neutralisirend auf den sauren Speisebrei, emulsionirend auf die Fette u. s. w. Ueber ihre Zusammensetzung siehe S. 508.

Achte Gruppe.

Extractivstoffe.

Die Fähigkeit des Weingeists, das medicinisch Wirksame aus Pflanzentheilen auszuziehen (ertrahere quintam essentiam ab omni ligno, fructu, flore, radice, folio, lapide et metallo, carne, semine et specie) erkannte zuerst Raymund Lull († 1315). Nach ihm benutzte Paracelsus († 1541) Essenzen, Tincturen, Elixire, Extracte und Arcana („Arcana seindt, die da tugent und krafft seynd"), Magisteria und Specifica als kräftige Arzneimittel, z. B. Aloëelixir (Elixir proprietatis Paracelsi), Extractum Fol. et Rad. Hellebori nigri etc.

Boerhave († 1738) bezeichnete solche organische Stoffe, die sich sowohl in Wasser, als in Weingeist lösen, als materiae hermaphroditae.

Scheele nannte den Bitterstoff der Citronenkerne eine materia saponacea, einen Seifenstoff, welchen Namen auch Hermbstädt für solche in Wasser und Weingeist lösliche Substanzen brauchte.

Vauquelin (sur les sèves des végétaux, Ann. Chim. 31. p. 20; daraus in Crells Ann. 1800, S. 406) folgerte aus seinen Untersuchungen der Frühlingssäfte der Birken, Roth- und Hainbuchen, der Rosskastanien und Ulmen, dass in ihnen und wohl in allen Pflanzen ein eigenthümlicher Stoff, der Extractivstoff (l'éxtractif des végétaux) vorhanden sei, dessen Umwandlungsprodukte durch den Sauerstoff der Luft die Färbung der Pflanzensäfte bei'm Eindampfen verursachten.

Pfaff (System der Materia medica 1808) bezeichnete als Extractivstoffe alle diejenigen Substanzen, welche durch Wasser und Weingeist aus organischen Körpern, vorzüglich aus Pflanzen und ihren Theilen ausgezogen werden können, folglich in beiden auflöslich sind, von Aether hingegen nicht merklich gelöst werden, welche ferner mehr oder weniger gefärbt sind oder doch leicht Farbe annehmen, nicht krystallisirbar, aber in fester Form darstellbar, nicht unzersetzt zu verflüchtigen, in geringem Grade brennbar und reichlich Kohle hinterlassend. Als Hauptgattungen der Extractivstoffe stellt Pfaff auf:

1. den süssen (z. B. der Rad. Glycyrrhizae),
2. den bitteren und zwar:
   a) den auf den menschlichen Körper schwächer reagirenden (z. B. den Bitterstoff des rothen Enzians, des Fieberklees, der Quassia),
   b) den auf ihn stärker reagirenden (z. B. den der Columbowurzel, des isländischen Mooses und der westindischen Angusturarinde) und

c) den heftig wirkenden (z. B. den der falschen, ostindischen Angusturarinde, der Ignatiusbohnen und Krähenaugen).

3. den kratzenden Extractivstoff (der Seifenwurzel und Senegawurzel) und
4. den starkfärbenden Extractivstoff (z. B. der Färberröthe);

   an diese Extractivstoffe reiht Pfaff (Syst. d. Mat. med. 1811 und 1814) an

5. den zusammenziehenden Stoff, sogenannten Gerbstoff der Galläpfel, die Gallussäure, das Catechu, Kino und Campecheholzextract,
6. den Chinastoff,
7. den Kaffeestoff,
8. den Aloëstoff, die wirksamen Bestandtheile der Sennesblätter etc.

Nach Entdeckung der Alkaloide (der stickstoffhaltigen Pflanzenbasen) wurden diese von den bitteren und scharfen Extractivstoffen gesondert und bilden seitdem eine besondere Gruppe; ebenso die süssen Stoffe. Es bleiben sonach im Sinne von Pfaff noch folgende Extractivstoffe übrig:

I. die herben und gerbenden Stoffe (Adstringentia und Tannine; die Rinden- und Tintensäuren). Hierher gehören die Extractivstoffe Vauquelins. Meist saurer Natur;

II. die Huminsubstanzen. Meist saurer Natur;

III. die Chromogene und Farbstoffe. Bald sauer, bald neutral;

IV. die Bitterstoffe. Meist neutraler Natur, doch zuweilen auch schwach sauer;

V. die Seifenstoffe, nicht wie die vorigen von bitterem, sondern von scharfem oder kratzenden Geschmack, aber wie jene meist neutraler Natur. Ihre Lösungen schäumen wie Seifenwasser.

Das gemeinschaftliche Band aller dieser Stoffe ist ihre leichte Veränderlichkeit gegenüber den Einwirkungen des atmosphärischen Sauerstoffs der Säuren, Alkalien und der Fermente. Unter den Zersetzungsprodukten erscheinen Farbstoffe, ätherische Oele, Harze, Zucker, und andere Süssstoffe (wie Erythroglycin, Phloroglycin, Orçin). Hinsichtlich ihrer chemischen Constitution sind sie den fetten Oelen und Talgen oder Aethersalzen zu vergleichen, so die Gerbsäure einer Aethersäure, das Quercitrin, Salicin und Saponin einem neutralen Fette. Viele Extractivstoffe geben keine süssen Spaltungsprodukte.

Eine nicht kleine Zahl der Extractivstoffe kennt man jetzt in krystallisirtem Zustande, noch grösser ist jedoch immer noch die Zahl der amorphen. Zwischen den einzelnen Gliedern der Unterabtheilungen der Extractivstoffe finden sich zahlreiche Uebergänge. So kann das gelbe, bittere Aloïn in die III. und auch in die IV. Abtheilung gestellt werden, die gefärbte, bitter-herbe Ipecacuanhasäure sowohl in die I. als auch in die III. und IV. Abtheilung. Den Uebergang zu den Camphoren bildet das cumarinartige, krystallisirbare, flüchtige und bittere Marrubiin. Die Seifenstoffe schliessen sich den Harzen an, z. B. den zuckergebenden Jalapenharzen. Das stickstoffhaltige Colchicin macht den Uebergang zu den Alkaloiden, wie das zuckergebende Alkaloid Solanin den Uebergang der Alkaloide zu den Seifenstoffen bildet. In den Aldehyden der gemeinen und der aromatischen Alkohole, sowie unter den Süssstoffen kennen wir Körper, die durch Alkalien eben so leicht sich färben, wie die Extractivstoffe. Letztere besitzen mithin Aldehydnatur.

I. Adstringirende Stoffe (Adstringentia) und Gerbsäuren.

Die Alten kannten die Eigenschaft des Saftes der Granatäpfel und der Galläpfel, die Lösung eisenhaltiger Substanzen zu schwärzen; so Dioskorides und Plinius. Dieselbe Reaction beobachteten Paracelsus, Libavius, Tachenius und R. Boyle; letzterer nennt (1685) Gall- und Granatäpfel, Eichenlaub, getrocknete Rosen, Myrobalanen und Blauholz als Reagentien auf Eisengehalt der Mineralwässer; Fr. Hoffmann fügt hinzu Flores Balaustiorum, Cortices Granatorum, Extractum Theae et Tormentillae.

Torbern Bergmann erklärte 1775, dass in den adstringirenden Substanzen eine vegetabilische Säure vorhanden sein müsse. Die Dijoner Academisten Morveau, Maret und Durande erhielten durch trockne Destillation der Galläpfel (1777) ein saures Sublimat, welches Eisenlösungen schwärzte. Scheele entdeckte 1786 die Gallussäure und Pyrogallussäure; Deyeux (1793) und Seguin (1795) unterschieden die Gerbsäure als eigenthümlichen Körper (H. Kopp). In neuester Zeit beschäftigte sich besonders Fr. Rochleder mit der Analyse der adstringirenden Stoffe.

Diese finden sich vorzüglich in den Rinden der Wurzeln, Stämme, Aeste und Zweige, in den Blättern, den unreifen Früchten, den Fruchtschalen und den Auswüchsen der Pflanzen (den Gallen). Die gerühmtesten wurmwidrigen Mittel enthalten Adstringentien. Beispiele des Vorkommens von medicinisch wichtigen Adstringentien:

Farrnkräuter (Rad. Filicis maris), Palmen (Areca Catechu, A. Betel), Coniferen (die Rinden von Larix europaea und Abies canadensis), Cupuliferen (Rinden von Quercus pedunculata, Q. sessiliflora und Q. Suber, Gallen, Knoppern, Ackertoppern, Valonia), Polygoneen, Salicineen, Ericineen (Arbutus, Sedum, Rhododendron), Vaccinieen, Labiaten, Rubiaceen (Asperula, Cephaëlis, Chiococca, Cinchona, Coffea, Galium, Nauclea, Rubia), Kramerien (Ratanhia), Combretaceen (Terminalia, Myrobalanen), Granateen, Myrtaceen, Camelliaceen (Thea chinensis), Sarmentaceen (Vitis), Hippocastaneen, Aquifoliaceen (Ilex paraguayensis), Iuglandeen, Sumachineen (Rhus coriaria, R. typhinum, R. Toxicodendron, R. javanica, wovon die chinesischen Gallen), Pistacien (P. Terebinthus, Bockshorngallen), Caesalpineen (Caesalpinia Coriaria, deren Schoten die Dividivi; Haematoxylon, Geoffroya, Cassia), Papilionaceen (Genista, Spartium, Pterocarpus: Kino), Mimoseen (Acacia Catechu, A. Bambolah: Bablah oder indischer Gallus, Cortex adstringens brasiliensis), Dryadeen (Brayera anthelmintica: flores Kusso; Geum, Potentilla, Poterium, Sanguisorba, Tormentilla), Rosaceen, Pomaceen, Amygdaleen etc.

Bleizucker und Bleiessig fällen die adstringirenden Stoffe und Gerbsauren aus ihren wässrigen Lösungen und HS scheidet aus den unter Wasser befindlichen Niederschlägen die adstringirend schmeckenden, lacmusröthenden Säuren wieder ab. Neben dem herben, zusammenziehenden Geschmack besitzen die verschiedenen hierher gehörigen Stoffe auch oft einen bitteren, oder scharfen, häufig einen sauren, zuweilen einen süssen Beigeschmack. An der Luft verdampft, färben und trüben sich die Lösungen (bilden Extractabsätze, Apotheme) durch Veränderung der Gerbsäuren; deshalb muss die Abdampfung vor Sauerstoff geschützt vorgenommen werden. Sie werden bei'm Erhitzen zerstört, geben aber häufig Destillationsprodukte, denen noch die Fähigkeit zukommt, sich mit Eisenoxydlösung zu färben.

Diese Färbungen sind entweder blauschwarz bis violett (z. B. bei gemeiner Gerbsäure, Gallussäure und Pyrogallin), oder grün (bei Catechin, Pyrocatechin, Chinagerbsäure u. v. a.), oder roth (bei Meconsäure) oder braun (bei den Gerbsäuren der Pinusarten); dabei tritt eine theilweise Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul ein. Einige Adstringentia fällen die Brechweinsteinlösung.

Bei gleichzeitiger Einwirkung von Luft und freiem Alkali oder Erdalkali erleiden die Adstringentia und Gerbsäuren eine Zersetzung in gefärbte (gelbe, grüne, rothe, braune bis schwarze) Produkte, eine Humification.

Bei Behandlung mit Säuren erleiden sie häufig Umsetzungen und Spaltungen, bei denen mitunter eine Bildung von Zucker beobachtet wird.

Alle genauer untersuchten Gerbsäuren und Adstringentien sind stickstofffreie Kohlenwasserstoffoxyde. Rochleder erkannte gewisse Reihen derselben, deren Glieder durch gleichen Gehalt von C und H miteinander verknüpft, aber durch grösseren oder geringeren Sauerstoffgehalt von einander verschieden sind.

I. Adstringentien mit der allgemeinen Formel $C^{14}H^8O^n$, worin n = 6 bis 10. Hierher gehören:

Ipecacuanhasäure = $C^{14}H^8O^6$;
Kaffeegerbsäure = $C^{14}H^8O^7$ (ebenso Chinovagerbsäure);
Aspertannsäure = $C^{14}H^8O^8$ (ebenso Pinitannsäure);
Chinagerbsäure = $C^{14}H^8O^9$ (ebenso Oxypinitannsäure und Rubitannsäure) und
Galitannsäure = $C^{14}H^8O^{10}$.

II. Adtringentien mit der allgemeinen Formel $C^{14}H^6O^n$, worin n = 5 bis 10. Hierher gehören:

Eritannsäure = $C^{14}H^6O^5$;
Leditannsäure = $C^{14}H^6O^6$;
Rhodotannsäure = $C^{14}H^6O^7$;
Callutannsäure = $C^{14}H^6O^8$ und
Gallussäure $C^{14}H^6O^{10}$.

Viele Adstringentia fällen die wässrige Lösung des Thierleims, besonders die mit wenig Salzsäure oder Alaun versetzte; diese sind ächte Gerbsäuren. Andere Adstringentia fällen die Leimlösung nicht.

Die thierische Haut verbindet sich mit den ächten Gerbsäuren und verliert hierdurch ihre Fähigkeit zu faulen (bildet lohgaares Leder).

Die Alkaloide sind in den Pflanzen gewöhnlich von eigenthümlichen Gerbsäuren begleitet, so das Chinin und Cinchonin von der Chinagerbsäure, das Caffeïn von der Kaffeegerbsäure, das Morphin und Narcotin von der Meconsäure.

Eisenbläuende Gerbstoffe finden sich unter anderen: in Rinde, Blättern und anderen Theilen der Eichen, Birken, Pappel, Haselnuss, in der Rinde von Cornus mascula, in den Blättern von Arbutus Uva Ursi, A. Unedo, Lythrum Salicaria und im Stengel von Ribes rubrum.

Eisengrünende Gerbstoffe in Catechu, Chinarinden, Fichten und Tannen, Ratanhiawurzel, Rad. Rhei rhapontici, Tormentillwurzel, dem Kraut von Pyrola umbellata, Vaccinium Myrtillus, Calluna vulgaris und Sedum palustre.

Nach Eisfeldt und Uloth liefern alle eisengrünenden Gerbsäuren bei der trockenen Destillation das eisengrünende Brenzcatechin, während die eisenbläuenden Gerbsäuren dabei das eisenbläuende Pyrogallin geben. Rad. Tormentillae und R. Bistortae enthalten sowohl eisenbläuenden als

eisengrünenden Gerbstoff; ihre wässrigen Auszüge bläuen Fe^2Cl^3, aber nach unvollständiger Fällung grünen sie es. Aus den adstringirenden Substanzen gehen durch Spaltung und Oxydation häufig Farbstoffe hervor.

Gemeine Gerbsäure oder Tannin.

Acidum tannicum. Acide tannique. Tannic acid.

Syn.: Galläpfelgerbsäure, Gallusgerbsäure, Gallgerbsäure, Gerbstoff der Galläpfel. Acidum gallotannicum. Acidum scytodepsicum.

Formel, $C^{54}H^{22}O^{34} = 3HO,C^{54}H^{19}O^{31} = 3HO,C^{12}H^{10}O^{10},3C^{14}H^3O^7 = 3HO,C^{12}H^7O^7,3C^{14}H^4O^8$. Aequivalent = 618.

Geschichtliches. Entdeckt wurde die Gerbsäure durch Deyeux und Seguin (siehe S. 629); Berzelius gab ihr die Formel $C^{18}H^8O^{12} = 3HO,C^{18}H^5O^9$. Später haben Pelouze, Robiquet, Büchner, Strecker und Rochleder Arbeiten über sie veröffentlicht. Strecker spaltete die Gerbsäure durch stärkere Säuren in Zucker und Gallussäure und gab ihr obige Formel.

Vorkommen. In den Galläpfeln von Quercus infectoria, zu 60 bis 66 Procent (Fehling), ja bis zu 72 Procent (Mohr), in den chinesischen Gallen von Rhus semialata zu 70 Procent (Fehling) und in Sumachblättern (Rhus coriaria) nach Stenhouse.

Die Rinde von Quercus pedunculata enthält nach Stenhouse einen Gerbstoff, der mit verdünnter Schwefelsäure gekocht zwar Zucker, aber keine Gallussäure, sondern ein rothbraunes, in Alkohol schwer lösliches Spaltungsprodukt gibt; ähnlich verhält sich der Gerbstoff der Valonia (von Quercus Aegilops), der Myrobalanen (von Terminalia Chebula) und der Granatäpfelrinde. Der Gerbstoff der Rinden von Alnus glutinosa, Pinus Larix und Rhizophora Mangle (Mangroverinde) liefert mit SO^3 keinen Zucker; der Gerbstoff des grünen und schwarzen Thee's gibt damit weder Zucker noch Gallussäure, doch ist letztere in kleiner Menge stets im Thee enthalten. Fehling (Methode, den Gerbstoffgehalt der Gerbematerialien zu bestimmen, im Pharm. Centralblatt 1853, S. 872) ermittelte durch eine mit Tannin titrirte Leimlösung den Gehalt der Fichtenrinde an Gerbstoff zu 5—7 Procent, der alten Eichenrinde zu 9 Procent, guter Eichenrinden zu 12 bis 16 Procent, der besten spiegelnden Eichenrinde zu 19 bis 21 Procent und der Knoppern zu 30 bis 33 Procent. Gustav Müller (Cem. Centralblatt 1859, S. 42) fand in einem kleinen Zusatz von Alaun zur Leimlösung das geeignete Mittel, den Gerbstoff genau zu fällen. Nach ihm enthalten spiegelnde Eichenrinde 14 Procent, Eschweger Eichenrinde 19,3 Procent, Rinde junger Fichtenstämme 13, Sumach 19,3, Tormentillwurzel 32, amerikanische Mimosarinde 31, Dividivi 49,25, Knoppern 50,5, chinesischer Gallus 66 und beste Galläpfel 77,4 Procent Gerbstoff. Karl Hammer (Chem. Centralblatt 1860, S. 989) benutzt das specifische Gewicht der gerbstoffhaltigen und der durch thierische Haut von Gerbstoff befreiten wässrigen Auszüge der Gerbematerialien zur Gerbstoffbestimmung.

W. Tod (Arch. Pharm. 1855. Bd. 84. S. 9) fand in verschiedenen Galläpfelsorten 4,4 bis 10,5 Procent Wasser und 29,2 bis 60,6 Procent Gerbsäure durch Ausziehen der Galläpfel mit alkoholhaltigem Aether.

Abscheidung der Gerbsäure aus den Galläpfeln nach Fr. Mohr.

Gröblich gepulverte Galläpfel werden in einem Verdrängungsapparate (z. B. in einem gläsernen Scheidetrichter mit langer Röhre, in welche ein Baumwollenpfropf gesteckt ist) mit einem Gemisch aus gleichen Raumtheilen Aether und höchstrectificirtem Weingeist 24 Stunden lang macerirt, der Auszug wird ablaufen und in einer Porzellanschale verdunsten gelassen. Das Ausziehen mit frischem Aether-Weingeist wird noch 2mal wiederholt, worauf die Galläpfel erschöpft sind. Während der Maceration sind selbstverständlich die beiden Oeffnungen des Scheidetrichters durch Korke verstopft. 7 Maasunzen Aether reichen hin, um aus 2 Unzen Galläpfelpulver 72 Procent Gerbsäure zu gewinnen. Bei Anwendung eines Gemisches aus 1 Maas Weingeist von 90 Vol. Procent und 4 Maas Aether zeigt der Auszug dieselbe Beschaffenheit wie bei Anwendung gleicher Maase Aether und Alkohol; er bildet nur eine einzige Schicht von syrupartiger Consistenz (Mohr).

Pharm. bor. ed. VII. lässt 8 Theile feingepulverte Galläpfel mit 12 Theilen Aether und 3 Theile Spir. Vini rectificatiss. 2 Tage lang maceriren, die Operation dann mit ebensoviel Aether-Weingeist wiederholen, den vereinigten Auszügen ⅓ Volumen Wasser hinzufügen, nach gutem Schütteln die wässrige Schicht von der ätherischen trennen, filtriren, im Wasserbade verdampfen und die hinterbleibende Gerbsäure zu Pulver zerreiben. Dieses soll gelblichweiss sein und mit Wasser eine klare Lösung geben.

Die so erhaltene zu pharmaceutischen Zwecken hinlänglich reine Gerbsäure enthält immer noch kleine Mengen von Farbstoff, Ellagsäure, Gallussäure, Aether, Weinöl, Aschenbestandtheile (KO,PO^5) u. s. w.

Rochleder und Kawalier reinigen sie durch Auflösen in möglichst wenig Wasser, Schütteln mit wenig Bleizuckerlösung, Vermischen mit Wasser, Entfernung des abgeschiedenen, sehr unreinen gerbsauren Bleioxyds durch Filtration der Lösung und Fällen des Filtrats in drei Fractionen mittels Bleizuckerlösung. Die erste und dritte Fraction enthält neben gerbsaurem auch noch ellagsaures Bleioxyd; die zweite Fraction ist fast reines gerbsaures Bleioxyd. Man scheidet daraus durch Behandlung mit HS unter Wasser die Gerbsäure, fällt ihre HS-freie wässrige Lösung durch eine Brechweinsteinlösung, unter Zusatz von etwas kohlensaurem Ammoniak, wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser, zerlegt ihn unter Wasser durch HS, entfernt den Ueberschuss des HS aus dem erhitzten Filtrate durch CO^2-gas und verdunstet die filtrirte Lösung im Vacuum, wo dann reine, farblose, amorphe Gerbsäure hinterbleibt.

A. Geuther und M. Hübler reinigen das officinelle Tannin von Chlorophyll und braunen Farbstoffen durch Lösen in Wasser, Filtriren, Eindampfen der Lösung unter Zusatz von Bleiglätte und gutem Umrühren, wiederholtes Ausziehen des Rückstandes mit siedendem Alkohol, darauf mit siedendem Wasser, Vertheilen in kaltem Wasser und Behandlung mit HS-gas; in Lösung befindet sich dann reine Gerbsäure.

Eigenschaften der reinen Gerbsäure. Amorphe, farblose und geruchlose, glänzende, gummiartige Stücke, leicht zu weissem Pulver zerreiblich. Durch Lichteinwirkung färbt sie sich selbst in verschlossenen Gefässen gelb. Ohne Rotationsvermögen. Röthet stark das blaue Lacmuspapier. Schmeckt stark und rein zusammenziehend, durchaus nicht bitter. Die bei 100° C. getrocknete Gerbsäure verliert nach Luboldt bei 150° C. 10 bis 12,85 Proc. Wasser, das keinen brenzlichen Geruch zeigt. Die reine Gerbsäure löst sich leicht in kaltem Wasser zu einer klaren, farblosen, bei'm Schütteln stark schäumenden Flüssigkeit. In wasserhaltigem Weingeist löst sie sich leichter als in absolutem Alkohol. In wasserfreiem Aether löst sie sich nur wenig und bleibt, damit übergossen, vollkommen pulvrig.

Nach Bolley und Luboldt bestehen die drei Flüssigkeitsschichten, welche sich bei'm Schütteln von Gerbsäure mit Aether und Wasser bilden:

die unterste, aus einer syrupartigen, ätherisch-wässrigen Gerbsäurelösung (bei 100 Theilen Gerbsäure, 100 Th. Wasser und 150 Th. Aether, welche man mit einander schüttelt, enthält die 50 Procent des Volumens betragende, syrupdicke, unterste Schicht 40,5 Proc. Gerbsäure, 42,2 Proc. Aether und 17,3 Proc. Wasser);

die mittlere, aus einer dünnflüssigen, ätherhaltigen Lösung der Gerbsäure in Wasser (bei den angegebenen Verhältnissen 100 Volumen betragend mit 14 Proc. Gerbsäure, 76 Proc. Wasser und 10 Proc. Aether) und

die oberste, dünnflüssige, aus wasserhaltigem Aether mit wenig Gerbsäure (beispielsweise aus 3 Proc. Gerbsäure, 95 Proc. Aether und 1,5 Proc. Wasser).

Diese Verhältnisse haben praktisches Interesse, da das ursprüngliche (von Pelouze angegebene) Verfahren, die Gerbsäure aus den Galläpfeln abzuscheiden, in einer Behandlung derselben mit wasserhaltigem (und weingeisthaltigem) Aether bestand.

Spec. Gew. wässriger Lösungen der Gerbsäure bei 15° C. nach Hammer.

Gerbsäureprocente:	1	2	3	4	5	6
Spec. Gewicht:	1,0040	1,0080	1,0120	1,0160	1,0210	1,0242
Gerbsäureprocente:	7	8	9	10		
Spec. Gewicht:	1,0283	1,0325	1,0367	1,0409.		

Gerbsäure wird aus ihrer wässrigen Lösung durch H^4NCl, NaCl, schwefelsaures und essigsaures Kali gefällt.

Gerbsäure löst sich weniger in säurehaltigem, als in reinem Wasser; daher bewirken SO^3, HCl, PO^5, AsO^5, Oxalsäure und Weinsäure in ihren concentrirten Lösungen Fällungen, die mit Wasser gewaschen sich wieder lösen und nach Strecker nicht als chemische Verbindungen zu betrachten sind.

Die Gerbsäure ist dreibasisch; ihre normalen Salze = $3MO,C^{54}H^{19}O^{31}$. Wegen zerstörender Einwirkung alkalischer Basen auf die Gerbsäure lassen sich nur saure Salze derselben darstellen, z. B. saures gerbsaures Kali = $2KO,HO,C^{54}H^{19}O^{31} + 2HO$, welches nach Büchner als lockeres, weisses Pulver niederfällt, wenn zu einer weingeistigen Gerbsäurelösung soviel weingeistige Kalihydratlösung getröpfelt wird, bis das dabei fortwährend umgerührte Gemisch nur noch schwach Lacmuspapier röthet.

Ueberschüssiges Kalkwasser fällt aus Gerbsäurelösung weissen gerbsauren Kalk, der sich jedoch rasch blau, grün, roth und zuletzt bräunlichgelb färbt.

Bei'm Vermischen von Gerbsäurelösung mit Eisenchlorid oder schwefelsaurer oder essigsaurer Eisenoxydlösung entstehen schwarzblaue Niederschläge, in denen Eisenoxydoxydul mit Gerbsäure verbunden ist; ein Theil der Gerbsäure wird hierbei durch den Sauerstoff des Eisenoxyds oxydirt.

(Ueber Tintebereitung vergleiche Schubarths Handb. der techn. Chemie, 1851, Bd. III. S. 109.) Ingredienzien der gewöhnlichen Schreibtinte sind Galläpfel, Campecheholz, Eisenvitriol, Gummi arabicum, Wasser und aromatische Zusätze zur Beförderung der Haltbarkeit. Mineralsäuren lösen das gerbsaure Eisenoxyd auf, ebenso Oxalsäure.

Der weisse Niederschlag, welchen Gerbsäure in Brechweinsteinlösung bildet, ist $SbO^3,C^{54}H^{22}O^{34} + 2HO$.

Normales gerbsaures Bleioxyd = $3PbO,C^{54}H^{19}O^{31}$ (bei 120° C.), fällt weiss nieder, wenn eine wässrige Gerbsäurelösung mit einer zur Fällung aller Gerbsäure ungenügenden Menge einer verdünnten wässrigen Bleizuckerlösung vermischt wird. Man

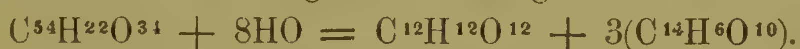
kennt basische Bleioxydsalze der Gerbsäure mit 34—64 Procent PbO; sie sind gelb gefärbt. Das bleioxydreichste Salz = $10PbO,C^{54}H^{19}O^{31} + 3HO$ wird durch verdünnte wässrige Gerbsäure aus überschüssiger Bleizuckerlösung bei Siedehitze gefällt.

Cataplasma ad decubitum (Unguentum ad decubitum Authenriethii, Plumbum tannicum) der Pharm. bor. ed. VI. wurde durch Fällung einer Eichenrindenabkochung mit Bleiessig, Sammeln des Niederschlags und Vermischen der dicken linimentartigen Masse mit ein wenig Weingeist bereitet.

Gerbsäure gibt in der Lösung des salpetersauren Silberoxyds einen rothbraunen Niederschlag, der rasch metallisches Silber abscheidet.

Gerbsäure fällt die Leimlösung; thierische Haut entzieht einer wässrigen Lösung die Gerbsäure (vergl. bei Leim S. 595). Gerbsäure fällt thierische und pflanzliche Albumide, Pflanzenalkaloïde, manche Bitterstoffe (Absynthiin, Digitalin, Gratiolin, Menyanthin), Stärkekleister und lösliches Amylum.

Bei der Digestion mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure wird die Gerbsäure in Rechtstraubenzucker und in Gallussäure $C^{14}H^{6}O^{10}$ zerlegt; als secundäre Produkte treten dabei Huminstoffe und kleine Mengen von Ellagsäure auf



$$C^{54}H^{22}O^{34} + 8HO = C^{12}H^{12}O^{12} + 3(C^{14}H^{6}O^{10}).$$

Mit Barythydrat bei Luftabschluss gekocht, liefert die Gerbsäure glycinsauren und gallussauren Baryt. In einer Atmosphäre von H-gas mit siedender Kalilauge behandelt, zerfällt die Gerbsäure in Gallussäure und eine dem arabischen Gummi ähnliche, amorphe Substanz = $C^{24}H^{22}O^{22}$ von bitterlich-säuerlichem Geschmack (hydratische Glycinsäure).

Bei Luftzutritt mit überschüssiger Kalilauge gekocht, zerlegt sich die Gerbsäure unter Rothfärbung ihrer Lösung zuerst in die braunrothe, amorphe Tannoxylsäure $C^{30}H^{16}O^{28} = 6HO, C^{30}H^{10}O^{22}$, die durch weitere Zersetzung Gallussäure und Kohlensäure liefert: $C^{30}H^{16}O^{28} = 2(C^{14}H^{8}O^{12}) + C^{2}O^{4}$. Zuletzt bildet sich aus dem gallussauren Kali eine schwarzbraune, amorphe Säure, die Tannomelansäure $HO,C^{12}H^{3}O^{5}$ (eine Huminsäure).

Wässrige Gerbsäurelösung, sehr verdünnt der Luft längere Zeit ausgesetzt, verschluckt Sauerstoffgas, entwickelt $C^{2}O^{4}$ und bildet Gallussäure (Pelouze). Anwesenheit von Fermenten, z. B. von Galläpfelpulver, worin die fermentartig wirkende Pec-

tase vorkommt, beschleunigen die Zersetzung der Gerbsäure: als Gährungsprodukte beobachtet man Gallussäure, Ellagsäure, Alkohol und Kohlensäure.

Ozon oxydirt nach von Gorup-Besanez die Gerbsäure in wässriger Lösung zu Oxalsäure, C^2O^4 und Wasser; als Zwischenprodukt erscheint eine das Cu^2O^2 zu Cu^2O reducirende, nicht gährungsfähige, dunkelbraunrothe Substanz.

Bei wiederholtem Abdampfen wässriger Gerbsäurelösung in offenen Gefässen bleibt dunkelbraune Masse, welche bei'm Auflösen in Wasser dunkelbraune Flocken als Rückstand (oxydirten Gerbstoff der älteren Chemiker) lässt und braune Lösung gibt. Durch Salpetersäure wird die Gerbsäure zu Oxalsäure, durch übermangansaures Kali zu C^2O^4 und Wasser oxydirt.

Auf 150° bis 160° C. erhitzt, bräunt sich die Gerbsäure; bei 210° bis 215° C. zerfällt sie in Wasser, C^2O^4 und Pyrogallussäure $C^{12}H^6O^6$, welche letztere sublimirt und in Melangallussäure $C^{12}H^4O^4$, die als schwarze, in Alkalien lösliche Masse hinterbleibt.

Anwendung der Gerbsäure. Innerlich und äusserlich. Als Reagens auf Eisenoxydsalze.

Prüfung. Die officinelle Gerbsäure darf nur gelblich-weiss oder schwach gelb gefärbt sein; sie muss sich in Wasser klar (oder doch nur mit geringer Trübung) lösen; die Lösung muss durch Eisenoxydlösung dunkelblau, durch aufgelösten Leim und auch durch Schwefelsäure weiss gefällt werden. Auf Platinblech erhitzt, muss sie ohne Hinterlassung von Asche (oder mit Rücklassung von höchst wenig Asche) verbrennen.

Gallussäure.

Acidum gallicum. Acide gallique. Gallic acid.

Formel = $3HO,C^{14}H^3O^7 + 2HO$ (lufttrockene Krystalle); $3HO.C^{14}H^3O^7$ = $C^{14}H^6O^{10}$ (bei 100° C. getrocknete Säure).

Aequivalent der letzteren = 170.

Geschichtliches. (Vergleiche oben bei Adstringentien die Einleitung, S. 629.) Von Scheele aus verschimmeltem Galläpfelextract gewonnen. Berzelius verwechselte noch 1815 die Gallussäure mit dem Pyrogallin; Braconnot unterschied zuerst (1818) beide Säuren.

Vorkommen. Sie begleitet in kleiner Menge (zu 0,03 Procent) die Gerbsäure in den Galläpfeln; findet sich reichlich (zu 7 bis 10 Procent) in den

Mangokörnern (Früchten einer Mangifera); ferner im Sumach, in den Dividivi, der Valonia, in den Arnicablüthen, in Fol. Uv. Ursi, in Rad. Hellebor. alb. et nigr., Rad. Rhei, Cort. Rad. Granator., Cort. Strychn. Nuc. vomic., Sem. Colchic. autumn., Sem Sabadill. u. a.

Bildung. Aus der Gerbsäure durch Spaltung vermittelst Säuren, Alkalien und durch Gährung (vergl. S. 635). Wird reine Gerbsäure mit verdünnter SO^3 befeuchtet den Sonnenstrahlen ausgesetzt, so liefert sie bald Krystalle von Gallussäure (Horsley).

Bei Einwirkung von kohlensaurem Kali auf Dijodsalicylsäure erhielt Lautemann Gallussäure: $C^{14}H^4J^2O^6 + 4HO = 2HJ + C^{14}H^6O^{10}$.

Abscheidung aus Sumach (und anderen Gallussäurehaltigen Pflanzentheilen) nach Stenhouse: Aus der wässrigen Abkochung wird durch Leimlösung die vorhandene Gerbsäure gefällt, die geklärte Flüssigkeit eingedampft, das Extract mit Weingeist ausgezogen, der Auszug abgedampft, der Rückstand mit verdünnter SO^3 angesäuert und mit Aether geschüttelt. Bei'm Verdunsten der abgehobenen Aetherschicht hinterbleibt die Gallussäure.

Gewinnung durch Gährung aus den Galläpfeln. Man befeuchtet das Pulver derselben mit Wasser und lässt es einen Monat lang bei 20°—25° C. stehen, indem man die Masse oft von Neuem befeuchtet, wenn sie anfängt auszutrocknen. Sie quillt dabei auf und bedeckt sich mit Schimmel. Man presst sie dann aus, kocht den Rückstand mit Wasser aus, kolirt noch heiss und lässt erkalten. Die in schmutziggelben Krystallen sich absetzende Gallussäure sammelt man auf einem Filter, löst sie in 8 Theilen siedenden Wasser unter Zusatz von $^1/_6$ Thierkohle, filtrirt heiss und erhält bei'm Erkalten Krystalle von reiner Gallussäure.

Darstellung aus Gerbsäure nach Liebig und Stenhouse.

Ein concentrirter wässriger Auszug aus Galläpfeln wird kalt mit Schwefelsäure gefällt, der erhaltene Brei mit verdünnter SO^3 ausgewaschen, dann ausgepresst und sogleich in ein kochendes Gemisch aus 2 Theilen Wasser und 1 Theil concentrirter Schwefelsäure eingetragen, so lange sich noch davon löst. Nachdem die Mischung einige Minuten gekocht hat, lässt man sie ruhig erkalten, wobei sie gefärbte Krystalle von Gallussäure absetzt. Diese reinigt man durch Lösen in Wasser, Fällen mit Bleizucker und Zerlegung des gewaschenen gallussauren Bleioxyds durch HS unter Wasser. Aus der siedend filtrirten Lösung erhält man farblose Krystalle von Gallussäure (Liebig).

Stenhouse digerirt Gerbsäure oder Sumach mit verdünnter Salzsäure oder mit einem aus 1 Theil HO,SO^3 und 8 Theile Wasser bereiteten Sauerwasser und verfährt mit der gewonnenen rohen Gallussäure wie Liebig.

Gewinnung mittelst Kalilauge nach Liebig, Link und Büchner: Die Gerbsäure wird durch Kochen mit einer Lauge aus 1 Theil KO,HO und 2 Theilen Wasser zerlegt oder mit Natronlauge von 1,4 spec. Gew. und durch Ansäuern der Lauge mit Essigsäure oder Salzsäure rohe Gallussäure gewonnen. Anstatt Gerbsäure kann ein zur Syrupsdicke eingedampfter Galläpfelauszug hierbei benutzt werden.

Eigenschaften. Die Gallussäure krystallisirt in cholesterinartigen, farblosen, flimmernden Blättchen ($C^{14}H^6O^{10}$) oder seideglänzenden Nadeln ($C^{14}H^6O^{10} + 2HO$) des 1- und 1gliedrigen Systems. Geruchlos, von adstringirendem und schwach saurem Geschmack; lacmusröthend. Löslich in 100 Theilen kalten und 3 Theilen siedenden Wasser, leicht löslich in Weingeist, schwerer löslich in Aether.

Die reine Gallussäure fällt weder die Alkaloide, noch den Leim, den letzteren jedoch nach Zusatz von Gummi (Pelletier); nach Braconnot fällt auch die geschmolzene und dabei gebräunte Gallussäure den Thierleim, aber nicht die Alkaloide.

Die wasserhaltige Gallussäure verliert bei 100° bis 120° C. ihre 2HO = 9,5 Procent Wasser; bei 210° bis 215° C. zerfällt sie in Pyrogallin $C^{12}H^6O^6$ und C^2O^4; bei rascher Erhitzung entsteht die amorphe Melangallussäure = $HO,C^{12}H^3O^3$, die sich in Alkalien zu schwarzer Flüssigkeit löst.

Die Gallussäure ist dreibasisch; ihre normalen Salze = $3MO,C^{14}H^3O^7$; ihre sauren Salze sind vorzugsweise krystallisirbar, z. B. das saure gallussaure Natron = $NaO,2HO,C^{14}H^3O^7 + 6HO$. Bei Ueberschuss von Alkali zersetzen sich die gallussauren Salze rasch unter gelber, rother, grüner, blauer bis brauner Färbung. Die gallussauren Alkalien sind leicht löslich, die Erdalkalisalze schwer löslich, die Schwermetalloxydsalze unlöslich in Wasser.

Das weisse, basische Bleisalz $4PbO,C^{14}H^3O^7$ wird bei'm Kochen hellgelb und krystallinisch.

In Eisenoxydlösungen bewirkt die Gallussäure einen blauen Niederschlag, der bei'm Stehen wieder verschwindet; bei'm Erwärmen tritt diese Zersetzung rasch ein, wobei C^2O^4 entwickelt und das Eisenoxyd zu FeO reducirt wird. Aus essigsaurem Kupferoxyd reducirt die Gallussäure Cu^2O, aus den Lösungen der edlen Metalle diese letzteren.

Gallussäure, mit Wasser, welches CaO,C^2O^4 gelöst enthält, an der Luft stehen gelassen, gibt eine indigblaue Lösung, die durch Säuren roth wird (Blau- und Roth-Gallussäure).

Mit concentrirter Schwefelsäure auf 140° C. erhitzt, verwandelt sich die Gallussäure in Rufigallussäure = $C^{14}H^4O^8$ (rothe Krystalle, löslich in 300 Theilen siedenden Wasser. Chlorwasser zerstört die Gallussäure rasch; Salpetersäure oxydirt dieselbe zu Oxalsäure.

Hlasiwetz und Nachbauer stellten Benzoylgallussäure = $C^{14}H^5(C^{14}H^5O^2)O^{10}$, Dibutyryl-, Triacetyl- und Tetracetylgallussäure dar, letztere = $C^{14}H^2(C^4H^3O^2)^4O^{10}$.

Pyrogallussäure oder **Pyrogallin.**

Syn.: Brenzgallussäure.

Formel = $C^{12}H^6O^6$ = $HO,C^{12}H^5O^5$. Aequivalent = 126.

Geschichtliches. Schon von Scheele beobachtet, aber für einerlei mit Gallussäure gehalten; Braconnot und L. Gmelin erkannten ihre Verschiedenheit von derselben.

Bildet sich bei der trockenen Destillation gerbsäurehaltiger Extracte, sowie der reinen Gerbsäure und der reinen Gallussäure. Nach Pelouze zerlegt sich die letztere bei 210° bis 220° C. in Pyrogallussäure und Kohlensäure; ist die Hitze stärker, etwa 250° C., so zerfällt die Pyrogallussäure weiter in Wasser und Melangallussäure.

Darstellung. Liebig (Annal. Chem. 1857, Bd. 161. S. 47) empfiehlt, die reine kryst. Gallussäure stark zu trocknen und mit ihrem doppelten Gewichte gröblich gepulverten Bimsteins gemengt in einer zu $^1/_4$ damit angefüllten, tubulirten Glasretorte mit lose angelegter Vorlage zu erhitzen. Die Retorte sitzt im Sandbade und ist beinahe bis zum Tubulus mit Sand umgeben. In den Tubulus ist eine Glasröhre durch eine Cautschucröhre eingesetzt, welche mit einem Entwickelungsapparat für CO^2 in Verbindung steht; diese Röhre reicht tief in den Bauch der Retorte hinein und ihre Oeffnung ist etwa $^1/_4$ Zoll von der Mischung entfernt. Während der trockenen Destillation führt

der CO^2-strom die gebildete Pyrogallussäure in den Hals der Retorte, wo sie sich in weissen Nadeln ansetzt. Man erhält auf diese Weise 31 bis 32 Procent krystallisirte Pyrogallussäure.

Eigenschaften. Weisse, glänzende Blättchen und Nadeln, ohne Geruch, von sehr bitterem Geschmack und ohne röthende Wirkung auf blaues Lacmuspapier. Schmilzt bei 115° C. zu farblosem Oel, das bei'm Erkalten strahlig gesteht. Siedet bei 210° C. und verbreitet farblose, schwach stechend riechende Dämpfe. Löslich in 2,25 Theilen Wasser von 13° C., weniger leicht in Alkohol und Aether; auch in kalter, concentrirter $HO.SO^2$ ohne Färbung löslich. Eisenvitriol färbt sich damit tiefblau; Eisenchlorid erst violettschwarz, , dann unter Bildung von FeCl rasch dunkelgelbroth.

Mit einem Alkali versetzte Pyrogallussäure färbt und fällt Fe^2Cl^3 sattblau. Pyrogallin reducirt Cu^2O^2 zu Cu^2O und aus den Salzen des Hg, Ag und Au diese Metalle. Mit Kalkmilch färbt sich das Pyrogallin purpurn. Bei Ueberschuss von Alkali absorbirt das Pyrogallin rasch das Sauerstoffgas der Luft; die Flüssigkeit färbt sich dabei schwarzroth; dem Stickstoff der Luft mengt sich etwas C^2O^2-gas bei, welches als Zersetzungsprodukt des Pyrogallins auftritt.

Pyrogallussäure fällt Bleizucker weiss, ebenso concentrirte Brechweinsteinlösung; der kryst. Niederschlag in letzterer = $SbO^3,C^{12}H^5O^5$.

Mit Stearinsäure auf 200° C. erhitzt, bildet das Pyrogallin eine kryst. Verbindung. Mit Ammoniak der Luft ausgesetzt, bildet die Pyrogallussäure das braune Pyrogalleïn.

Pyrogallussäure fällt nicht den Thierleim.

Anwendung. In der Photographie und bei Gasanalysen als sauerstoffabsorbirendes Mittel.

Ellagsäure oder **Benzoarsäure**.

Formel = $2HO,C^{28}H^4O^{14} + 4HO$. Entdeckt von Chlor eul.

Bildet sich bei'm Aussetzen eines Galläpfelauszugs an die Luft, sowie bei'm Kochen desselben mit Salzsäure und findet sich in gewissen orientalischen Bezoaren, nämlich in solchen, welche auf Platinblech erhitzt, ohne zu schmelzen verkohlen und dabei sich mit gelben Krystallen bekleiden. Zur Abscheidung der Säure schüttelt man die zerriebenen Bezoare mit mässig concentrirter Kalilauge in einem verschlossenen Glase, fällt aus dem klar abgegossenen Auszuge durch C^2O^4 ellagsaures Kali, reinigt dieses durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser und scheidet daraus durch HCl die Ellagsäure.

Eigenschaften. Aus mikroskopischen Prismen bestehendes, blassgelbes Pulver, ohne Geschmack, kaum löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Concentrirte HO,SO^3 löst es in der Wärme mit gelber Farbe. In Kalilauge mit intensivgelber Farbe löslich; die Lösung wird an der Luft rasch blutroth. Mit Fe^2Cl^3 färbt sich Ellagsäure bei'm Erwärmen tief blau.

Ellagsaures Kali = $2KO,C^{28}H^4O^{14}$ bildet blassgelbe, mikroskopische Prismen.

Catechin oder Catechusäure.

Syn.: Tanningensäure.

Formel = $C^{24}H^{12}O^{10} + 4HO$ (luftrockenes Catechin), $C^{24}H^{12}O^{10}$ (bei 100° C. getrocknetes Catechin). K. Kraut und G. van Delden. Aequivalent des $C^{24}H^{12}O^{10}$ = 236.

Geschichtliches. Entdeckt von Fr. Nees von Esenbeck (Annal. Pharm. 1832. Bd. I. S. 243).

Vorkommen. Im Catechu, dem wässrigen Extracte des Holzes von Acacia Catechu (Bombay-Catechu) oder der Nüsse von Areca Catechu und A. Guvaca (Catechu von Bengalen und Colombo); ferner im Gambir, dem Extracte aus den jungen Zweigen und Blättern von Uncaria (Nauclea) Gambir; endlich im Kino africanum, den Ausschwitzungen von Drepanocarpus erinaceus Lamark.

Das Bombay-Catechu ist gleichförmig dunkelbraun, glänzend, von hohem specifischen Gewicht; es gibt dunkelbraunes Pulver. Schmeckt adstringirend bitterlich, hintennach süsslich. Mit 8 Theilen kalten Wasser angerieben, gibt es eine dunkelbraune Flüssigkeit und geringen Rückstand, der mit 8 Theilen Wasser erhitzt, sich beinahe völlig löst.

Die kaltbereitete Lösung gibt mit Leimlösung starke Fällung, ebenso mit verdünter SO^3; Eisenchlorid gibt einen grünen Niederschlag, der auf Zusatz von Kalilauge schwarzblau wird. Weingeist löst das Bombaycatechu fast vollständig auf.

Bengalisches Catechu ist hellgelbbraun bis hellbraun, ungleichfarbig; es wechseln dünne, mattgraugelbe, mit dickeren, glänzend braunen Schichten. Leicht zu hellbraunem Pulver zerreiblich. Spec. Gew. geringer als bei'm vorigen. Kaltes Wasser löst nur wenig davon zu hellbrauner Flüssigkeit. Das Ungelöste, mit 16 Theilen Wasser gekocht, löst sich bis auf geringen Rückstand auf; aus der Auflösung krystallisirt bei'm Erkalten Catechusäure in Menge heraus. Weingeist löst dieses Catechu beinahe vollständig auf.

Bestandtheile beider Catechusorten:

1) Catechin oder Catechusäure, farblos, krystallisirbar, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, fällt nicht die Leimlösung, grünt Eisenoxydlösung.

2) Catechugerbsäure, amorph, braun, leicht löslich in kaltem Wasser, den Leim fällend, grünt Eisenoxydlösung.

3) Catechubraun, amorphes Zersetzungsprodukt der Vorigen, unlöslich in kaltem Wasser, durch Vermittelung der Catechugerbsäure darin löslich.

4) Gummi (nach Davy und Nees von Esenbeck).

5) Chlorophyll, in kleiner Menge (nach Neubauer).

6) Verunreinigungen (Stärkemehl, Holzstückchen, Reisspelzen, Thon und Sand). Nach Pharm. bor. ed. VII. ist nur das Pegucatechu oder Cutsch (von Acacia Catechu) officinell; ebenso nach der hannövr. Pharmacopöe, die es ostindisches Catechu nennt.

Der Gambir kommt zu Würfeln geformt in den Handel, besitzt geringes specifisches Gewicht, erscheint aussen dunkelgelbbraun, innen graugelb, hellbräunlich bis rostfarben, matt bis schimmernd, unter der Loupe krystallinisch. Kaltes Wasser löst nur wenig, heisses Wasser beinahe alles; die Lösung ist dunkelbraunroth; trübe schleimig (aber frei von Stärkekleister) und setzt keine Catechusäure ab. Wässriger Weingeist löst den Gambir auf. Eine Verunreinigung (Zusatz) von chromsauren Kali soll vorgekommen sein!

Das **Kino** (Gummi gambiense, Gummi rubrum).

Die hannövr. Pharm. (1861) hat als officinell aufgenommen: das Kino von Pterocarpus erinaceus Lamark (Drepanocarpus senegalensis Nees) aus Senegambien und das von Pterocarpus Marsupium Mart. auf Malabar. Es ist der aus der verwundeten Rinde ausgeflossene und an der Luft ausgetrocknete Saft.

Das eigentliche Gummi gambiense, das afrikanische Kino bildet unregelmässig vieleckige, geruchlose, glänzend schwarzrothe und durchscheinende Körner, leicht zu rothem Pulver zerreiblich, von rein adstringirendem Geschmack, in heissem Wasser und in Weingeist löslich, Eisenchlorid grünend. Jetzt selten im Handel.

Das malabarische Kino (Kino malabaricum seu amboinense) bildet schwarzbraunrothe, glänzende Körner, in dünnen

Splittern rubinroth durchscheinend, von schön braunrothem Pulver und adstringirendem, hintennach süsslichen Geschmack. In siedendem Wasser fast völlig löslich, desgleichen in Alkohol zu blutrother Tinctur; die alkoholische Lösung erstarrt leicht zu gallertartiger Masse. Eisenchlorid färbt die Lösung schwarzgrün.

Die folgenden Kinosorten sind nicht officinell:

Asiatisches oder bengalisches, von Butea frondosa Roxburgh, von hellerem Pulver als das Vorige, zu dunkelrother Flüssigkeit in Wasser löslich, die durch Fe^2Cl^3 schwarz wird.

Amerikanisches, jamaikanisches oder westindisches, aus dem Holze der Coccoloba uvifera, gibt kermesbraunes Pulver, schmeckt adstringirend und bitter, ist völlig löslich in Wasser und färbt Eisenlösung grünlichbraun.

Neuholländisches oder Botanybay-Kino, von Eucalyptus resinifera, von braunem Pulver, schmeckt herbe und bitter, gibt mit Wasser eine trübe braune Lösung, die durch Fe^2Cl^3 schwarzbraun wird.

Bestandtheile des malabarischen Kino. Da das Kino nach Eissfeldt bei der trockenen Destillation sehr viel Brenzcatechin liefert, auch im unveränderten Zustande kleine Mengen von Brenzcatechin enthält, so ist anzunehmen, dass Catechin ein Bestandtheil des Kino sei; ausserdem enthält es Farbstoffe, eisenbläuende Gerbsäure, Gallussäure, Pectinstoffe und Aschenbestandtheile.

Extractum Ratanhiae. Das in Peru aus der frischen Wurzel und Wurzelrinde von Krameriaarten, namentlich der Krameria triandra (Fam. der Polygaleen) erzeugte Ratanhiaextract bildet dunkelbraune, auf frischem Bruche glasglänzende, in dünne Splittern durchscheinende, spröde Stücken von adstringirendem Geschmack, löslich in heissem Wasser und Weingeist. Das mit kaltem Wasser bereitete Infusum der Ratanhiawurzel wird durch Leimlösung gefällt und durch Fe^2Cl^3 blaugrün gefärbt. Wittstein fand im Ratanhiaextrat einen dem Tyrosin gleichenden Körper, dessen Eigenthümlichkeit Ruge feststellte; letzterer nannte ihn Ratanhin (siehe S. 507).

Eisfeldt erhielt aus dem Ratanhiaextract durch trockene Destillation Brenzcatechin; es ist deshalb wahrscheinlich, dass Catechin einen Bestandtheil dieses adstringirenden Extractes aus-

macht. Wittstein gibt der Ratanhiagerbsäure die Formel $C^{54}H^{24}O^{21}$ und dem durch Spaltung daraus entstehenden, in Wasser unlöslichen Ratanhiaroth die Formel $C^{12}H^{6}O^{3}$.

Darstellung des Catechins.

1) Nach H. Wackenroder wird gepulvertes bengalisches Catechu zur Entfernung der Catechugerbsäure mit kaltem Wasser ausgezogen, das Ungelöste mit Wasser ausgekocht, das bei'm Erkalten der Abkochungen niedergefallene Catechin mit kaltem Wasser gewaschen, möglichst stark gepresst, in siedendem Wasser gelöst, die Lösung mit ausgewaschener, unter Wasser aufbewahrter Thierkohle (alkalifreier Knochenkohle) entfärbt, das Filtrat zum Krystallisiren gebracht und die Krystalle auf Fliesspapier liegend im Vacuum getrocknet. Die Filter, durch welche eine Lösung des Catechins gehen soll, müssen mit HCl gewaschen und hierdurch von einem Gehalt an Alkali und Eisen befreit werden, welche sonst das Catechin färben würden.

Nach K. Kraut eignet sich das braune Bombaycatechu ebenfalls zur Darstellung des Catechins nach Wackenroders Vorschrift.

2) Nach Zwenger wird feingepulverter Gambir mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt. Das Ungelöste wird mit Weingeist ausgekocht, der Weingeist von dem filtrirten Auszuge abgedunstet, wo dann aus der auf $^1/_3$ reducirten Flüssigkeit bei'm Erkalten das Catechin sich breiartig krystallinisch ausscheidet. Die ausgepressten Krystalle werden in siedendem Wasser gelöst, die Lösung wird durch Bleizucker gefällt, der Niederschlag von Catechinbleioxyd rasch ausgewaschen, im 3fachen Volumen Wasser vertheilt, bei 60° bis 80° C. durch HS zersetzt und die Lösung des Catechins heiss vom PbS abfiltrirt. Das bei'm Erkalten auskrystallisirende Catechin wird aus heissgesättigter Lösung umkrystallisirt und zuletzt über HO,SO^3 im Vacuum getrocknet.

Nach dieser Methode erhielt Hagen auch aus bengalischem und Neubauer aus Bombaycatechu und Gambir reines Catechin. Letzterer entzog beiden Extracten durch Aether einen Theil ihres Catechins.

Eigenschaften des Catechins $= C^{24}H^{12}O^{10} + 4HO$. Farblose, seidenglänzende, feine Nadeln (mikroskopische schiefe rhombische Prismen), die sich auf dem Filter zu einem papierartigen Gewebe zusammenfilzen. Mit der doppelten Wassermenge übergossen, quellen sie zu einem dicken Brei auf. Das Catechin braucht 1133 Theile Wasser von 13° C., aber nur 3—4 Theile siedendes Wasser zur Lösung; es löst sich in 5—6 Theilen kalten und in 2 bis 3 Theile siedenden Weingeist, in 120 Theilen kalten und 78 Theilen siedenden Aether. Schmeckt schwach adstringirend bitter. Röthet in seiner wässrigen Lösung (nach Zwenger) nicht das blaue Lacmuspapier.

Schmilzt bei 217° C. zu farbloser Flüssigkeit, die bei'm Abkühlen zu einer farblos durchsichtigen, amorphen, spröden Masse erstarrt. Ueber 207° C. erhitzt, zerlegt sich das Catechin in Pyrocatechin $C^{12}H^{6}O^{4}$ (siehe S. 329), C^2O^2, C^2O^4, HO und hinterbleibende glänzende Kohle.

Das Catechin verhält sich wie eine schwache Säure; es treibt jedoch aus wässrigem kohlensauren Kali erst in der Wärme die C^2O^4 aus und auch nur dann, wenn Catechin im Ueberschuss einwirkt.

Die catechusauren Alkalien sind in Wasser leicht löslich.

Mit Aetzlauge übersättigt und an der Luft erhitzt, nimmt die anfangs farblose Lösung bald dunkelrothe bis schwarzbraune Färbung an, indem unter Sauerstoffabsorption Japonsäure ($= C^{12}H^{4}O^{4}$, nach Svanberg) und Kohlensäure entstehen.

Mit wässrigem kohlensauren Alkali an der Luft gekocht, liefert das Catechin rubinsaures Alkali (Rubinsäure $= C^{12}H^{4}O^{6}$).

Mit Baryt- und Kalkwasser gibt das Catechin Niederschläge, die sich rasch bräunen. Mineralsaure Eisenoxydsalze geben mit Catechin grüne Färbungen oder grüne Niederschläge, die auf Zusatz von essigsaurem oder von freiem Alkali violett werden.

Bleizucker und Bleiessig liefern weisses catechusaures Bleioxyd, unlöslich in Bleiessig. Das reinste Catechin reducirt in alkalischer Lösung das Cu^2O^2 rasch zu Cu^2O, wobei durch gebildete Japon- und Rubinsäure die Flüssigkeit violettroth wird.

Aus Hg^2O,NO^5, aus AgO,NO^5, $AuCl^3$ und $PtCl^2$ reducirt das Catechin die Metalle. Verdünnte SO^3 fällt aus wässriger Lösung das Catechin. Concentrirte HO,SO^3 löst dasselbe mit purpurvioletter Farbe.

Salpetersäure oxydirt es zu Oxalsäure.

Das wasserfreie Catechin $= C^{24}H^{12}O^{10}$ erscheint gelblich und wird auf Zusatz von wenig Wasser in weisses, voluminöses Hydrat verwandelt. Schon durch anhaltendes Trocknen bei 100° C. erleidet es eine durch stärkere Färbung angezeigte Veränderung.

Die wässrige Lösung des reinen Catechins ist klar und farblos, oder kaum gelblich gefärbt und fällt nicht die Leimlösung. Kocht man sie einige Stunden an der Luft, so wird sie trübe und gelbbräunlich; abgedampft gibt sie glänzendbraunen Rückstand, der sich mit Rücklassung unlöslicher, röthlichbrauner Flocken in Wasser zu dunkelbrauner Flüssigkeit löst. Diese fällt jetzt die Leimlösung; das Catechin ist also dabei in Catechugerbsäure übergegangen.

Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, liefert das reine Catechin eine bedeutende Menge zimmtbraunen, unlöslichen Absatzes von Catechubraun oder Catechuretin $= C^{24}H^{10}O^8$ (entstanden aus $C^{24}H^{12}O^{10}$ durch Verlust von H^2O^2); getrocknet ist dasselbe eine schön dunkelbraune Masse. Eine Zuckerbildung findet dabei nicht statt (Kraut und von Delden).

Bei'm Schmelzen mit Kalihydrat liefert das Catechin Protocatechusäure $C^{14}H^6O^8$. Das Catechuretin ist isomer mit Piperinsäure $C^{24}H^{10}O^8$, aus welcher Strecker die Protocatechusäure zuerst darstellte.

Protocatechusäure $= C^{14}H^6O^8 + 2HO = HO,C^{14}H^5O^7 + 2HO$. Bildet sich bei Einwirkung von schmelzendem KO,HO auf Piperinsäure, Maclurin, Quercetinsäure, Benzoëharz, Drachenblut, Guajacharz und bei Einwirkung von Brom auf Chinasäure. Sie krystallisirt in farblosen Blättchen und Nadeln, und ist wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser. Mit Fe^2Cl^3 färbt sie sich blaugrün, wobei FeO-salz entsteht; auf Zusatz von KO oder NaO,CO^2 wird das Gemisch tief roth und mit HCl angesäuert erst violett, dann gelblich.

Catechugerbsäure ist bis jetzt noch nicht in reiner Form dargestellt worden. So, wie man sie durch Ausziehen des Catechus mit kaltem Wasser erhält, ist sie eine braungefärbte, amorphe, in kaltem Wasser leicht lösliche Masse von rein zusammenziehendem Geschmack, welche Eisenoxydsalze grünt, Leimlösung fällt, an der Luft in wässriger Lösung nach und nach dunkelroth wird und Catechubraun absetzt.

Mit verdünnter SO^3 gekocht, liefert sie reichliche Mengen dieses unlöslichen Catechubrauns, ohne dass dabei Zuckerbildung stattfindet (Neubauer).

Santelfarbstoffe. Im Holze von Pterocarpus santalinus und Pt. indicus (dem rothen Santelholz) finden sich heller oder dunkler rothe bis violette harzartige Farbstoffe, durch Weingeist ausziehbar. Unlöslich in Wasser. Die dunkelrothen sind sauerstoffreicher, und wasserstoffärmer als die hellerrothen. So ist das aus den inneren helleren Stücken eines Santelholzstammes abgeschiedene rothe Santelharz nach Bolley und Wydler $= C^{54}H^{28}O^{16}$, während das aus dunklerem Santelholz abgeschiedene Santelroth $= C^{54}H^{28}O^{18}$.

und $C^{54}H^{25}O^{10}$ und das durch Aetzkalilauge aus hellerem Santelholz ausgezogene, durch Säuren gefällte Santelroth = $C^{54}H^{23}O^{24}$.

Die von Weyermann und Häffely (Annal. Chem. Pharm. 74, 226) aus dem Santelholz isolirte Santalsäure hat die Formel $C^{30}H^{14}O^{10}$, erscheint als krystallinisches rothes Pulver und ist löslich in Weingeist und auch in wässrigem Ammoniak. Der daraus durch BaCl gefällte, dunkelviolette santelsaure Baryt = $BaO,C^{30}H^{13}O^{9}$.

Säuren der Chinarinden und ihre Verwandten.

Die ächten Cinchonarinden enthalten als Bestandtheile:

I. die Alkaloïde: Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin;

II. die Säuren: Chinasäure $C^{14}H^{12}O^{12}$ (von rein saurem Geschmack), Chinagerbsäure = $2HO,C^{14}H^{6}O^{7} + 2HO$ (von zusammenziehend säuerlichem Geschmack), das in Alkalien lösliche Chinaroth = $C^{12}H^{7}O^{7}$ (geschmacklos), die Chinovasäure = $C^{48}H^{38}O^{8}$ (unlöslich in Wasser, daher geschmacklos; ihre Lösungen in Alkalien schmecken bitter, ebenso ihre Mannitverbindung, das Chinovin $C^{60}H^{48}O^{16}$), Chinahuminsäure = $C^{40}H^{20}O^{16}$ und ihre braune Ammoniakverbindung = $C^{40}H^{23}NO^{16}$ (Reichel's Lignoïn), endlich Pectinstoffe und Oxalsäure;

III. Neutrale Stoffe: Chinovin, Zucker, Amylum, Inulin, Cellulose, Lignin, Korksubstanz, Wachs, Fette, ätherisches Oel (sehr kleine Mengen) und Chlorophyll;

IV. Anorganische Basen und Säuren: $H^{3}N$, KO, CaO, MgO, $Al^{2}O^{3}$, $Fe^{2}O^{3}$, $Mn^{2}O^{3}$; SO^{3}, PO^{5}, HCl und SiO^{2}.

Bestandtheile, welche in eine Chinarindenabkochung übergehen, nach R. Schwarz.

Wird die gröblich gepulverte Königschinarinde (von Cinchona Calisaya Weddel) mit Wasser ausgekocht, so lassen sich in der Abkochung nachweisen: Chinin, Cinchonin, Chinasäure, bittere Chinovasäure, adstringirende Chinagerbsäure und Chinaroth.

Durch wiederholtes Auskochen des Rindenpulvers mit erneutem Wasser können Chinasäure und Chinagerbsäure derselben vollständig entzogen werden; nicht so das Chinaroth und die mehr harzartige Chinovasäure, deren Hauptmenge in dem Rindenpulver zurückbleibt.

Wird die Rinde mit salzsäurehaltigem Weingeist ausgezogen, so lösen sich die Alkaloïde, alles Chinaroth und alle Chinovasäure.

Chinagerbsäure = $2HO,C^{14}H^{6}O^{7} + 2HO$ (R. Schwarz).

Die umständliche Abscheidung derselben gründet sich auf ihre Fällbarkeit durch Bleizucker. Sie erscheint als amorphe, gelbe, zerreibliche, hygroskopische Masse, von zusammenziehend säuerlichem Geschmack, fällt Eisenoxydsalze graugrün, gibt gelbliche Niederschläge mit Brechweinstein, Leim und Eiweiss und trübt sich, in wässriger Lösung der Luft ausgesetzt, durch Abscheidung einer, dem Chinaroth ähnlichen, rothbraunen Substanz = $3(C^{12}H^{7}O^{6}) + HO$.

Chinaroth = $C^{12}H^{7}O^{7}$. Wird durch verdünnte Ammoniakflüssigkeit der Chinarinde entzogen und aus diesem Auszuge durch HCl in rothbraunen

Flocken gefällt. Eine wässrige Lösung von Chinagerbsäure, mit einigen Tropfen H^3N-flüssigkeit versetzt, an der Luft stehen gelassen, absorbirt Sauerstoffgas und gibt nach einiger Zeit mit SO^3 angesäuert, unter Entwickelung von CO^2 eine Abscheidung von ächtem Chinaroth. Dieses ist ein braunrothes, in Wasser fast unlösliches Pulver, das sich mit dunkelrother Farbe in Alkohol, Aether und wässrigen alkalischen Flüssigkeiten löst (R. Schwarz).

Chinovin und Chinovasäure finden sich in der China nova (Hlasiwetz), in der Königschinarinde (R. Schwarz) und nach de Vry in Holz und Rinde der Wurzeln, Stämme, Aeste, jungen Zweige und Blätter der Chinabäume überhaupt. Gewisse Zellen der Chinarinden röthen sich mit HO,SO^3 wegen ihres Gehalts an Chinovin und Chinovasäure. Zu ihrer Abscheidung zieht man gröblich gepulverte Chinarinde kalt mit schwach alkalischem (KO- oder NaO-haltigem) Wasser aus und fällt den Auszug heiss mit verdünnter Salzsäure. Der gesammelte Niederschlag wird kalt mit verdünnter Kalkmilch behandelt; es gehen die Kalkverbindnngen der Chinovasäure und des Chinovins in Lösung, während Chinarothkalk ungelöst bleibt. Die klar filtrirte Lösung wird bis fast zum Sieden erhitzt und heiss mit verdünnter HCl gefällt, der entstandene Niederschlag gewaschen, langsam ausgepresst und auf unglasirten Tellern getrocknet. Mit kaltem schwachen Weingeist behandelt, gibt er das darin leicht lösliche Chinovin an denselben ab, während die darin schwer lösliche Chinovasäure hinterbleibt (de Vry).

Das **Chinovin** $= C^{60}H^{48}O^{16}$ ist amorph, gummiartig, von bitterem Geschmack, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, Aether und Chloroform. In alkoholischer Lösung mit HCl-gas behandelt, zerfällt es in Chinovasäure und Mannitan (Hlasiwetz):



$$C^{60}H^{48}O^{16} + 2HO = C^{48}H^{38}O^{8} + C^{12}H^{12}O^{10}.$$

Dem Chinovin ähnliche Stoffe entstehen auch bei der Spaltung der Caïncasäure und des Saponins.

De Vry empfiehlt das Chinovin als Arzneimittel, ebenso die Chinovasäure, diese in Verbindung mit Magnesia.

Die **Chinovasäure** $= C^{48}H^{38}O^{8}$ (also isomer mit Choloïdinsäure) bildet ein lockeres, weisses, krystallinisches Pulver, ohne Geschmack, weil unlöslich in Wasser, leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien zu bitter schmeckenden Flüssigkeiten, aus denen Säuren die Chinovasäure gallertartig abscheiden. Wenig löslich in kaltem Weingeist und Aether; erst in grossen Mengen siedenden Weingeists löslich.

Bei'm Erhitzen schmilzt sie und verbreitet weihrauchartig riechende Dämpfe. Chinovasaures Silberoxyd $= AgO,C^{48}H^{36}O^{6}$ (Hlasiwetz und von Gilm).

Gegen Pettenkofer's Probe verhält sich die Chinovasäure der Choloïdinsäure ähnlich (H. Ludwig).

Chinasäure.

Formel $= C^{14}H^{12}O^{12} = HO,C^{14}H^{11}O^{11}$. Aequivalent $= 192$.

Geschichtliches. Entdeckt 1770 von Friedrich Christian Hofmann, Apotheker zu Leer (Crell's Chem. Annalen 1790, 2. Th. S. 315).

Vorkommen. In allen Theilen der Chinabäume (de Vry), namentlich aber in den Chinarinden, auch in der Chinovarinde (Hlasiwetz); sodann im Kraute von Vaccinium Myrtillus (Zwenger), in den Kaffebohnen (Zwenger und Siebert) und wahrscheinlich auch in den Kaffeblät-

tern, in Fraxinus excelsior, Hedera Helix, Ligustrum vulgare, Quercus Ilex, und Ulmus campestris, da ihre Auszüge nach Stenhouse mit MnO^2 und SO^3 behandelt, Chinon geben.

Nach Zwenger und Siebert geben 5 Kilogr. Javakaffe 24 Gramme chinasauren Kalk = 0,3 Procent Chinasäure. Aus einigen Körben Heidelbeerkraut lässt sich nach Zwenger über eine Unze Chinasäure gewinnen.

Darstellung. Aus Chinarinde. Der salzsaure Auszug der gepulverten Rinde wird mit Kalkmilch gefällt und die abfiltrirte Lösung, welche chinasauren Kalk enthält, zum Krystallisiren eingedampft. Die mit Thierkohle entfärbten Krystalle werden durch Schwefelsäure zerlegt (auf 6,2 Theile chinasauren Kalk = $CaO,C^{14}H^{11}O^{11} + 10HO$ nimmt man 1 Theil HO,SO^3). Durch Auflösen in Weingeist wird die kryst. Chinasäure von anhängendem Gyps befreit und aus der weingeistigen Lösung umkrystallisirt.

Aus Heidelbeerkraut. Die frische, im Mai gesammelte Pflanze wird mit Wasser unter Zusatz von Aetzkalk ausgekocht, der abgepresste Absud eingedampft und der gelöste chinasaure Kalk durch Weingeist gefällt. Der klebrige Niederschlag wird in Wasser gelöst, mit etwas Essigsäure angesäuert und zur Fällung von Farbstoffen mit Bleizucker gefällt. Das durch HS vom Pb befreite Filtrat wird zur Syrupconsistenz verdampft; bei mehrtägigem Stehen liefert es eine reichliche Krystallisation von chinasaurem Kalk (Zwenger).

Eigenschaften. Die Chinasäure krystallisirt in farblosen, schiefen rhombischen Prismen, von stark saurer Reaction und rein saurem Geschmack, ohne alle Bitterkeit. Bei 100° C. beginnt sie zu erweichen, schmilzt aber erst bei 161°,6 C. unter Abgabe von 10 Procent Wasser (= 2HO). Bei 220° C. verliert sie im Ganzen über 13 Procent Wasser; bei noch höherer Temperatur bräunt sie sich. Bei 280° C. beginnt sie zu kochen und liefert bei der trocknen Destillation Hydrochinon = $C^{12}H^6O^4$, Ericinon = $C^{24}H^{12}O^9$, Benzoësäure, salicylige Säure, Phenol, Benzol, braunen Theer, brennbare Gase und Wasser, während Kohle hinterbleibt. Chinasaurer Baryt gibt bei der trocknen Destillation auch Pyrocatechin (Zwenger). Die geschmolzene Chinasäure $C^{14}H^{10}O^{10}$ erstarrt bei'm Abkühlen amorph; sie geht bei'm Auflösen in Wasser wieder in $C^{14}H^{12}O^{12}$ zurück. Sie löst sich in 2,5 Th. Wasser von 9° C., ist wenig in starkem, leichter in schwachem Weingeist, kaum im Aether löslich. Linksdrehend.

Die Chinasäure ist einbasisch; die Formel ihrer neutralen Salze = $MO,C^{14}H^{11}O^{11}$.

Das Ammoniak- und Kalisalz sind syrupartig.

Chinasaures Natron = $NaO,C^{14}H^{11}O^{11} + 4HO$ erscheint in grossen perlglänzenden Krystallen.

Chinasaurer Kalk = $CaO,C^{14}H^{11}O^{11} + 10HO$ findet sich in den Chinarinden. Bildet ansehnliche Krystalle, die an der Luft 1 Aequivalent HO, im Exsiccator 7HO und bei 100° C. sämmtliche 10HO verlieren. Erst bei 215° C. schmilzt das Salz unter Bräunung (O. Hesse).

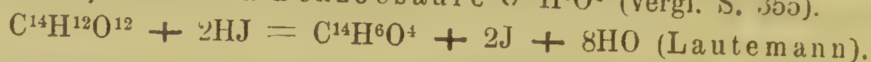
Chinasaures Bleioxyd = $PbO,C^{14}H^{11}O^{11} + 2HO$ bildet leicht lösliche Nadeln.

Basisches Salz = $4PbO,C^{14}H^8O^8$ (bei 200° C. getrocknet).

Chinasaures Silberoxyd = $AgO,C^{14}H^{11}O^{11}$ bildet weisse, warzenförmig gruppirte Krystalle.

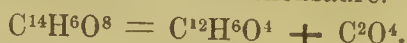
Chinasäureäther = $C^4H^5O,C^{14}H^{11}O^{11}$ entsteht bei Einwirkung von C^4H^5J auf $AgO,C^{14}H^{11}O^{11}$, ist zähflüssig, erst bei 50° C. dünnflüssig, von schwach aromatischem Geruch und ausserordentlich bitterem Geschmack.

Bei'm Erhitzen von 1 Aequivalent Chinasäure mit 4 Aequivalente PJ^2 und wenig Wasser, erhält man Benzoësäure $C^{14}H^6O^4$ (vergl. S. 355).



$$C^{14}H^{12}O^{12} + 2HJ = C^{14}H^6O^4 + 2J + 8HO$$ (Lautemann).

Bei Einwirkung von Brom auf wässrige Lösung der Chinasäure entsteht Carbohydrochinonsäure $C^{14}H^6O^8,2HO$ (isomer mit Protocatechusäure). Diese bildet farblose Nadeln, die sich von selbst in gelbbraune Blättchen umsetzen, schmeckt sauer und bitter, wird von Fe^2Cl^3 chromgrün gefärbt, ihre Salze hingegen erst violett, dann purpur, zuletzt chromgrün. Sie zerfällt bei'm Erhitzen in Hydrochinon und Kohlensäure.



$$C^{14}H^6O^8 = C^{12}H^6O^4 + C^2O^4.$$

Die Chinasäure färbt sich nicht mit Eisenchlorid, wohl aber die auf 200° C. erhitzt gewesene Säure.

Mit rauchender SO^3 gelinde erwärmt, entwickelt die Chinasäure C^2O^2-gas und liefert Bisulfohydrochinonsäure $C^{12}H^6S^4O^{16}$ als sauren Syrup, dessen wässrige Lösung Fe^2Cl^3 schön blau färbt.

Mit PbO^2 und Wasser erhitzt, liefert die Chinasäure Hydrochinon $C^{12}H^6O^4$ und C^2O^4; mit MnO^2 und HO,SO^3 destillirt Chinon $C^{12}H^4O^4$ und mit MnO^2 und HCl behandelt Chlorsubstitute des Chinons.

Das **Chinon** = $C^{12}H^4O^4$ wurde 1838 von Woskressensky entdeckt. Zur Gewinnung desselben erhitzt man nach demselben und nach Wöhler 1 Theil Chinasäure (nicht über 100 Gramme) mit 4 Theilen MnO^2, 1 Theil HO,SO^3 und 1/2 Theil Wasser in einem sehr geräumigen Kolben, der mit einem langen Glasrohre und einer gut zu kühlenden Vorlage versehen ist und entfernt das Feuer, sobald die Einwirkung beginnt.

Das meiste Chinon setzt sich in dem Glasrohre ab und wird mit der Flüssigkeit in der Vorlage auf ein Filter gespült, hier einige Male mit kaltem Wasser gewaschen, abgepresst und unter einer Glocke neben CaCl getrocknet. Statt Chinasäure dient auch der chinasaure Kalk.

Das Destillat wird zur Gewinnung des grünen Hydrochinons benutzt (Limpricht, Lehrb. d. org. Chemie).

Das Chinon bildet glänzende, goldgelbe Nadeln, die schon bei gewöhnlicher Temperatur sublimiren, durchdringend riechen und deren Dampf zu Thränen reitzt. Es schmilzt bei 115°,7 und erstarrt wieder krystallinisch bei 115°,2 C. Löst sich in Wasser, Weingeist, Aether, verdünnter HCl und NO^5 mit gelber Farbe. Reagirt neutral.

Die wässrige Lösung fällt aus Bleiessig eine gelbe Gallerte. An der Luft färbt sich die wässrige Chinonlösung erst roth, dann braun und setzt eine humusartige Substanz ab. Feucht auf Kalkhydrat gelegt, färbt sich das kryst. Chinon indigblau. Die mit einem Alkali gemischte Chinonlösung absorbirt Sauerstoff aus der Luft und aus der dunkelgefärbten Flüssigkeit scheiden Säuren schwarze Flocken ab.

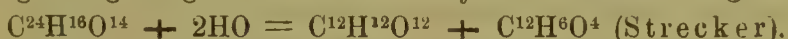
Chinon, mit trocknem H^3N-gas behandelt, gibt smaragdgrünes Chinonamid $(C^{12}H^5O^4)^3N$. Bei Einwirkung von Chlor auf Chinon entstehen die gelben kryst. Substitutionsprodukte Chlorchinon $C^{12}H^3ClO^4$, Dichlorchinon $C^{12}H^2Cl^2O^4$, Trichlorchinon $C^{12}HCl^3O^4$ und Tetrachlorchinon oder Chloranil $C^{12}Cl^4O^4$; letzteres bildet sich auch bei Einwirkung von Chlor auf Chlorisatin, Anilin, Phenol, Salicin, salicylige Säure und Salicylsäure. Die gelben Blättchen des Chloranils lösen sich in Alkalien mit Purpurfarbe.

Das **Hydrochinon** = $C^{12}H^{6}O^{4}$, entdeckt 1844 von Wöhler wurde 1858 von Strecker als Spaltungsprodukt des Arbutins erhalten. Es entsteht bei Einwirkung reducirender Substanzen (z. B. von SO^{2}) auf Chinon und bildet farblose und geruchlose, sechsseitige Säulen von süsslichem Geschmack (ähnlich dem Orçin $C^{14}H^{8}O^{4}$). Reagirt neutral. Schmilzt bei 177°,5 und erstarrt wieder krystallinisch bei 163° C. Bei vorsichtiger Erhitzung unzersetzt sublimirbar. Optisch inactiv. Leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether. Mit essigsaurem CuO erhitzt, entwickelt es Chinon und reducirt $Cu^{2}O$.

Bei Einwirkung von Chlor, $Fe^{2}Cl^{3}$, AgO,NO^{5} oder $KO,Cr^{2}O^{6}$ liefert die Lösung des Hydrochinons Nadeln von grünem Hydrochinon $C^{24}H^{10}O^{8} = C^{12}H^{6}O^{4} + C^{12}H^{4}O^{4}$, die im durchfallenden Licht mit rother Farbe durchsichtig sind, im auffallenden Lichte goldgrün glänzen, in Wasser mit braunrother, in Alkohol und Aether mit gelber oder grüner Farbe sich lösen, schwach chinonartig riechen und stechend schmecken. Bei'm Kochen ihrer Lösung entweicht Chinon, während Hydrochinon in Lösung hinterbleibt. Das grüne Hydrochinon gibt mit Bleizucker und Ammoniak einen lebhaft grüngelben Niederschlag.

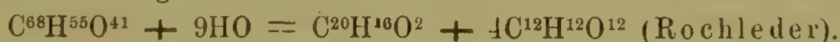
Arbutin = $C^{24}H^{16}O^{14} + HO$ (Strecker). Entdeckt von Kawalier in den Bärentraubenblättern (von Arbutus Uva Ursi). Diese enthalten ausserdem etwas Ericolin, Gallussäure, krystallisirtes harziges Urson = $C^{20}H^{7}O^{2}$ (von Trommsdorff, nach Hlasiwetz's Analysen) etc. Man fällt den Absud der Blätter mit Bleiessig, entfernt aus dem Filtrate durch HS das Pb und concentrirt das Filtrat. Die erhaltenen Krystalle werden durch Knochenkohle gereinigt.

Das Arbutin bildet farblose Nadeln von neutraler Reaction und bitterem Geschmack. Durch Emulsin, sowie bei'm Kochen mit verdünnter SO^{3} wird es in gährungsfähigen Zucker und Hydrochinon zerlegt:



$$C^{24}H^{16}O^{14} + 2HO = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{12}H^{6}O^{4} \text{ (Strecker).}$$

Ericolin = $C^{68}H^{55}O^{41}$ (bei 100° C.). In Calluna vulgaris und Rhododendron ferrugineum (Rochleder und Schwarz), in Fol. Uvae Ursi (Kawalier), Ledum palustre (E. Willigk) und Erica herbacea (Kuberth). Braungelbe, klebende Masse von intensiv bitterem Geschmack, löslich in Aetherweingeist, nicht fällbar durch Bleiessig. Mit verdünnter SO^{3} erhitzt, liefert es das ätherisch-ölige Ericinol $C^{20}H^{16}O^{2}$ und Zucker.



$$C^{68}H^{55}O^{41} + 9HO = C^{20}H^{16}O^{2} + 4C^{12}H^{12}O^{12} \text{ (Rochleder).}$$

Das **Ericinol** = $C^{20}H^{16}O^{2}$ wird auch bei der Spaltung des Pinipikrins und bei der Destillation der Pflanzen erhalten, in denen das Ericolin vorkommt. Es ist blassgelb, von starkem, nicht unangenehmen Geruch und ziemlich löslich in Wasser.

Leditannsäure = $C^{14}H^{6}O^{6} + 3HO$ (Willigk), in den Blättern von Ledum palustre. Röthliches Pulver, löslich in Wasser und Weingeist, färbt $Fe^{2}Cl^{3}$ grün; seine alkalische Lösung wird rasch braun. Mit verdünnter HCl erhitzt, gibt es rothgelbes Ledixanthin $C^{14}H^{6}O^{6}$.

Rhodotannsäure = $C^{14}H^{6}O^{7} + HO$ (R. Schwarz), in den Blättern von Rhododendron ferrugineum. Bernsteingelbes Pulver von herbsäuerlichem Geschmack; fällt Bleisalze feurig gelb und gibt mit verdünnter HCl gekocht, Rhodoxanthin.

Callutannsäure = $C^{14}H^{6}O^{8} + HO$ (Rochleder); in Calluna vulgaris. Eisengrünend. Fällt Bleisalze gelb. Liefert mit verdünnter HCl erwärmt, das amorphe, rothgelbe Calluxanthin $C^{14}H^{5}O^{7}$.

Ericinon = $C^{24}H^{12}O^{9}$ (Uloth), findet sich unter den Produkten der trockenen Destillation der Extracte der Bärentraube, des Heidelbeerkrauts, der Pyrola umbellata, Calluna vulgaris und des Rhododendron ferrugineum. Es bildet weisse quadratische Säulen, reagirt neutral, ist ohne Geruch, schmeckt süsslich zusammenziehend, schmilzt bei 167° C., färbt weder FeO- noch $Fe^{2}O^{3}$-salze, reducirt Ag aus AgO,NO^{5} und $Cu^{2}O$ aus alkalischer $Cu^{2}O^{2}$-lösung; bräunt sich mit Alkalien an der Luft sehr rasch, gibt mit NO^{5} behandelt Oxalsäure und mit chlorsaurem Kali und HCl Chloranil $C^{12}H^{4}O^{4}$. Das Ericinon wird durch essigsaures Bleioxyd nicht gefällt.

Ipecacuanhasäure = $HO,C^{14}H^{8}O^{6}$ (E. Willigk); in der Rinde der Wurzel von Cephaëlis Ipecacuanha neben Emetin, Stärkemehl, Gummi $C^{12}H^{10}O^{10}$, ekelhaft riechendem ätherischen Oel etc. Amorphe röthlichbraune Masse von stark bitterem Geschmack, fällt $Fe^{2}Cl^{3}$ grün, auf $H^{3}N$-zusatz violett bis schwarz. Gibt mit wässriger HCl gekocht, Zucker und pulvriges Ipecacuanharoth. (H. Böhnke-Reich).

Kaffeegerbsäure = $C^{14}H^{8}O^{7}$ (Rochleder). Chlorogensäure (Payen). Findet sich in den Kaffeebohnen, im Paraguaythee (von Ilex paraguayensis) und in Rad. Caïncae (von Chiococca racemosa).

Durch Bleiessig aus dem wässrigen Absud der Kaffeebohnen fällbar. Gummiartige, gelbliche, leicht zerreibliche Masse von schwach säuerlichem, etwas adstringirenden Geschmack, leicht löslich in Wasser und Weingeist. Eisenvitriol mit Kaffeegerbsäure und etwas Ammoniak vermischt, gibt schwarzen Niederschlag, in Essigsäure mit bouteillengrüner Farbe löslich. Die wässrige Lösung der Kaffeegerbsäure färbt sich an der Luft grün, besonders wenn sie mit $H^{3}N$ vermischt wird.

Alkohol fällt aus der blaugrünen Flüssigkeit viridinsaures Ammoniak. Die Viridinsäure = $C^{14}H^{8}O^{9}$ gibt mit Bleioxyd die indigblaue Verbindung $PbO,C^{14}H^{7}O^{8}$.

Kaffeegerbsaures Kali erscheint rothgelb und wird an der Luft braun; das Bleisalz ist blassgelb. AgO,NO^{5} wird durch Kaffeegerbsäure zu Metall reducirt. Kalk- und Barytsalz sind gelb und werden bald grün. Kaffeegerbsäure, mit der wässrigen Lösung des doppeltkohlensauren Kalks der Luft ausgesetzt, bildet eine dunkelviolette Kalkverbindung, aus welcher durch HCl eine violettschwarze Substanz gefällt wird. Concentrirte HO,SO^{3} färbt sich mit der Kaffeegerbsäure blutroth. Bei der trockenen Destillation verbreitet sie den Geruch nach gebranntem Kaffee, entwickelt Brenzcatechin, Phenol etc. und lässt viel Kohle.

Die **Kaffeebohnen** enthalten neben Kaffeegerbsäure Caffeïn = $C^{16}H^{10}N^{4}O^{4}$, Albumin, Legumin ($C^{48}H^{36}N^{6}O^{14}$), Zucker, Fette (11 Procente Oleïn und Palmitin) etc.

Der **geröstete** (**gebrannte**) **Kaffee** gibt an siedendes Wasser nur eine Spur Legumin ab; das durch Röstung veränderte Fett geht nicht in Lösung; der Zucker ist in Caramel verwandelt. Die kaffeegerbsauren Salze haben durch die Röstung das Aroma geliefert. Das Caffeïn erleidet bei gelinder Röstung noch keine Veränderung und geht in das Infusum des Kaffees über (Rochleder).

Der **chinesische Thee** (Blätter von Thea sinensis Simson) enthält neben dem basischen Theïn, (identisch mit Caffeïn), auch Albumin und Legumin, Gerbsäure (nach Rochleder und Mulder, nicht nach Stenhouse), Boheasäure = $2HO,C^{14}H^{8}O^{10}$ (blassgelb, amorph, bräunt $Fe^{2}Cl^{3}$; Rochleder), braune Humussäuren (im schwarzen Thee), ätherisches Oel (gegen 1 Procent), von betäubender Wirkung; Gummi, Wachs, Harz, Chlorophyll und gegen 5 Procent Asche, darin (nach Liebig) etwas Eisen.

In den mit heissem Wasser bereiteten Theeaufguss geht nichts von den Albumiden über; man findet darin aber Theïn, Gerbsäure, Boheasäure, Gummi, ätherisches Oel und einen Theil der Aschenbestandtheile, darunter etwas Eisen (Rochleder).

Säuren in den Papaveraceen.

Mekonsäure.

Formel der krystallisirten Säure = $3HO,C^{14}HO^{11} + 6HO$; der bei 100° C. getrockneten = $3HO,C^{14}HO^{11} = C^{14}H^{4}O^{14}$. Aequivalent der letzteren = 200.

Geschichtliches. Seguin fand 1804 im Opium eine organische Säure, welche mit Baryt ein unlösliches Salz bildete und eisenoxydhaltigen Eisenvitriol röthete. Sertürner wies zuerst die Eigenthümlichkeit derselben nach, stellte sie in reinerem Zustande dar und gab ihr den Namen.

Darstellung nach Robiquet und Gregory. Zerschnittenes Opium wird mit Wasser von 38° C. ausgezogen, die freie Säure mit gröblich gepulvertem Marmor abgestumpft, der Auszug zur Syrupsconsistenz verdampft, mit überschüssigem Chlorcalcium versetzt, einige Minuten gekocht und abkühlen gelassen. Hierbei scheidet sich mekonsaurer Kalk ab, den man nach Zusatz von etwas Wasser abfiltrirt und auspresst. Die von demselben getrennte Flüssigkeit dient zur Morphiumgewinnung (siehe diese). Den rohen mekonsauren Kalk vertheilt man in 20 Theilen Wasser, das bis fast zum Kochen erhitzt ist, setzt 3 Theile Salzsäure zu, rührt gut um und erwärmt, bis sich derselbe gelöst hat, wobei man jedoch nicht bis zum Sieden erhitzen darf. Bei'm Erkalten krystallisirt saurer mekonsaurer Kalk, den man sammelt, abtropfen lässt, auswäscht und auspresst. Dieses Salz vertheilt man abermals in Wasser, setzt dieselbe Menge Salzsäure zu wie früher, erwärmt gelinde bis zur Lösung und lässt erkalten. Die abgeschiedene Mekonsäure wird gewaschen und gepresst; um sie kalkfrei und farblos zu erhalten, löst man sie in $^4/_5$ der früheren Wassermenge auf, fügt $^2/_3$ der früheren Salzsäuremenge hinzu und lässt sie aus dieser Lösung krystallisiren. How reinigt die rohe Mekonsäure, indem er sie mit dem doppelten Gewichte Wasser erhitzt, mit soviel $H^{3}N$ versetzt, bis sie völlig gelöst ist, das bei'm Erkalten sich bildende mekonsaure Ammoniak durch starkes Auspressen von der dunkelgefärbten Mutterlauge trennt, 2—3mal aus möglichst wenigem, siedenden Wasser umkrystallisirt, aus dem nun weissen Salze nach der Lösung in heissem Wasser durch überschüssige Salzsäure die Mekonsäure abscheidet und die farblosen, glänzenden Blättchen derselben aus wenigem, siedenden Wasser umkrystallisirt. Eisenhaltiges Filtrirpapier muss bei Darstellung der Mekonsäure vermieden werden.

Eigenschaften der Mekonsäure. Weisse, glimmerartige Schüppchen oder zarte, rhombische Prismen, unveränderlich an der Luft, geruchlos, von schwach saurem und etwas zusammenziehenden Geschmack. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, in 4 Theilen siedendem, auch löslich in Weingeist und in Aether.
Die Mekonsäure ist dreibasisch.

Mekonsaures Ammoniumoxyd = $2H^{4}NO,HO,C^{14}HO^{11}$ bildet zarte, farblose Nadeln; mit überschüssigem $H^{3}N$ gekocht, liefert es komenaminsaures $H^{4}NO$.

Mekonsaures Kali mit 1 Aequivalent KO fällt aus wässriger Mekonsäurelösung nieder bei unvollständiger Neutralisation mit Kali. Das Salz mit 2KO krystallisirt in Tafeln, die in 2 Theilen Wasser löslich sind.

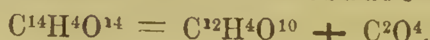
Mekonsaurer Kalk = $CaO,2HO,C^{14}HO^{11} + 2HO$ bildet farblose, perlglänzende Blättchen. Das Salz = $2CaO,HO,C^{14}HO^{11} + 2HO$ ist ein gelblicher, gallertartiger Niederschlag.

Mekonsaures Bleioxyd = $3PbO,C^{14}HO^{11} + 2HO$, gelblichweisse Flocken.

Mekonsaures Silberoxyd = $2AgO,HO,C^{14}HO^{11}$ ist weiss; das Salz $3AgO,C^{14}HO^{11}$ ist gelb.

Mekonsäure färbt Eisenoxydsalze blutroth, ohne Niederschlag; diese Färbung verschwindet nicht durch verdünnte Säuren, nicht durch $AuCl^3$, aber durch HS oder unterchlorigsaures Salz.

Mekonsaures Ammoniak fällt möglichst neutrales $Fe^2O^3,3SO^3$ schön carminroth; der amorphe Niederschlag = $4H^4NO,10Fe^2O^3,6C^{14}HO^{11},16HO$. Kocht man Mekonsäure längere Zeit mit Wasser, so färbt sich die Lösung, entwickelt Kohlensäure und enthält nun Komensäure $C^{12}H^4O^{10}$.



$$C^{14}H^4O^{14} = C^{12}H^4O^{10} + C^2O^4.$$

Auf 220° C. erhitzt, entwickelt die Mekonsäure HO und C^2O^4, während Komensäure hinterbleibt; stärker erhitzt, entweicht auf's Neue C^2O^4 und es destilliren Pyromekonsäure $C^{10}H^4O^6$, Brenzöl und Wasser.



$$C^{12}H^4O^{10} = C^{10}H^4O^6 + C^2O^4.$$

Mit Kalilauge von 1,30 spec. Gew. gekocht, zerfällt die Mekonsäure in eine dunkelrothbraune Substanz, Oxalsäure und Kohlensäure. Mit NO^5 behandelt, liefert sie Oxalsäure und Blausäure.

Komensäure = $2HO,C^{12}H^2O^8$. Aequivalent = 156. Zu ihrer Darstellung kocht man mekonsauren Kalk einige Zeit mit starker Salzsäure, verwandelt die bei'm Erkalten auskrystallisirte Säure in das krystallisirte Ammoniaksalz und zerlegt dieses mit Salzsäure. Die Komensäure bildet harte, gelbliche Krystallkörner, löslich in 16 Theilen siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol. Mit überschüssigem Ammoniak gekocht, färbt sie sich schwarzroth, unter Bildung von komenaminsaurem Ammoniumoxyd = $H^4NO,C^{12}H^4NO^7$. Die Komensäure färbt Fe^2Cl^3 blutroth und fällt essigs. CuO grüngelb.

Pyromekonsäure oder Pyrokomensäure = $C^{10}H^4O^6$ = $HO,C^{10}H^3O^5$. Aequivalent = 112. Bildet farblose Tafeln, von neutraler Reaction und bitterem Geschmack; sie ist leicht löslich in Wasser und Weingeist. Schon bei 100° C. beginnt sie zu sublimiren. Schmilzt zwischen 120° bis 125° C. Färbt Fe^2Cl^3 roth. Reducirt aus $AuCl^3$ metallisches Gold. Pyromekonsaures Silberoxyd = $AgO,C^{10}H^3O^5$ ist gelb, gelatinös und bräunt sich rasch.

Chelidonsäure.

Formel = $C^{14}H^4O^{12}$ (die bei 100° C. getrocknete Säure). Aeq. = 184.

Entdeckt von Probst; später von Lerch und Wilde untersucht.

Vorkommen. In blühendem Schöllkraut (Chelidonium majus); in der jüngeren Pflanze herrscht Aepfelsäure vor.

Darstellung nach Lerch. Der durch Erhitzung coagulirte Schöllkrautsaft wird filtrirt, mit etwas NO^5 angesäuert und mit salpetersaurem Bleioxyd gefällt (zu viel NO^5 und zu viel PbO,NO^5 lösen das gefällte chelidonsaure Bleioxyd wieder auf). Der kalkhaltige Niederschlag des chelidonsauren Bleioxyds wird ausgewaschen, mit Wasser angerührt und durch HS zersetzt. Das saure Filtrat wird mit Kreide gesättigt, mit Thierkohle

gekocht und zur Krystallisation verdampft. Aus dem erhaltenen chelidonsauren Kalk bereitet man mittelst kohlensaurem Ammoniak chelidonsaures Ammoniak und scheidet aus diesem durch HCl die Chelidonsäure, die man aus heissem Wasser krystallisirt (Annal. Chem. Pharm. 57, 273). Hutstein benutzt für je 2 Pfund erhitzten und filtrirten Chelidoniumsaft 1 Drachme Salpetersäure von 1,3 spec. Gew., fällt durch PbO,NO^5, zerlegt den gewaschenen Niederschlag mit CaS^5 und erhält aus dem Filtrate Krystalle von chelidonsaurem Kalk (Arch. Pharm. 65, 23).

Eigenschaften. Die Chelidonsäure bildet farblose, seideglänzende Nadeln $= C^{14}H^4O^{12} + 3HO$; aus heissem Wasser krystallirt $C^{14}H^4O^{12} + 2HO$. Die bei 100° C. getrocknete Säure $C^{14}H^4O^{12}$ löst sich in 166 Theilen Wasser von 8° C., in 26 Theilen siedendem Wasser und in 700 Theilen Weingeist bei 22° C.

Die Chelidonsäure ist dreibasisch. Ihre basischen Salzen sind gelb.

Chelidonsaures Ammoniumoxyd $= 2H^4NO,HO,C^{14}H^2O^{10} + 3HO$ bildet haarfeine, weisse Nadeln.

Drittel chelidonsaures Kali bildet bernsteingelbe Krystalle; mit überschüssiger Kalilauge gekocht, wird dessen Chelidonsäure unter Bildung von Oxalsäure zersetzt.

Chelidonsaurer Kalk $= 2CaO,HO,C^{14}H^2O^{10} + 5HO$ findet sich im Schöllkraute. Weisse seideglänzende Nadeln, neutral, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol. Versetzt man die farblose, neutral reagirende Lösung desselben kalt mit Kalkwasser und kocht die nun alkalisch reagirende Mischung, so färbt sie sich gelb, scheidet gelben drittelchelidonsauren Kalk $= 3CaO,C^{14}H^2O^{10} + 5HO$ ab und die überstehende Flüssigkeit reagirt wieder neutral.

Chelidonsaures Eisenoxyd $= Fe^2O^3,C^{14}H^2O^{10}$ ist ein schmutziggelber, in's Röthliche ziehender Niederschlag; die überstehende Flüssigkeit wird bei'm Stehen schwarzbraun.

Chelidonsaures Bleioxyd $= 2PbO,HO,C^{14}H^2O^{10} + HO$. Farblose Nadeln, unlöslich in Wasser, schwer löslich in verdünnter NO^5. $3PbO,C^{14}H^2O^{10}$ ist sattgelb; $6PbO,C^{14}H^2O^{10}$ ist orangegelb.

Chelidonsaures Silberoxyd $= 2AgO,HO,C^{14}H^2O^{10}$ bildet farblose, seideglänzende Nadeln. $3AgO,C^{14}H^2O^{10}$, ebenso das Salz $CaO,2AgO,C^{14}H^2O^{10}$ sind citronengelbe Verbindungen.

Chelidoninsäure $= C^{14}H^{11}O^{13} = 3HO,C^{14}H^8O^{10}$ (C. Zwenger 1860) findet sich im blühenden Schöllkraute neben Chelidonsäure. Durch neutrale Bleioxydsalze wird sie, zum wesentlichen Unterschiede von der Chelidonsäure, nicht gefällt; durch Bleiessig krystallinisch, leicht löslich im Ueberschuss des Bleiessigs. Die Chelidoninsäure bildet wasserfreie, harte, farblose, klinorhombische Tafeln, löst sich in Wasser, Weingeist und Aether, schmeckt und reagirt stark sauer, schmilzt bei etwa 195° C. zu farblosem Oel, das wieder krystallisirt erstarrt; sublimirt leicht, zum Theil schon vor dem Schmelzen, ihr Dampf reitzt zum Husten. NO^5 oxydirt sie zu Oxalsäure. Zu ihrer Abscheidung benutzt man ihre Löslichkeit in Aether.

Extractivstoffe von Pinus sylvestris.

Nach Kawalier (Journ. f. prakt. Chem. LX., 321) enthalten:

die **Kiefernadeln**: Cellulose, Chlorophyll, rothbraune Pectinsubstanz $C^{16}H^{10}O^{10}$, Zucker, Citronensäure und die folgenden Stoffe:

Pinitannsäure = $2HO,C^{14}H^{8}O^{6}$, röthlichgelb, pulvrig, von schwach bitterlichem und zusammenziehenden Geschmack, in Wasser mit gelber Farbe löslich, durch Bleizucker gelb fällbar, $Fe^{2}Cl^{3}$ dunkelrothbraun färbend; mit verdünnter HCl gekocht, gibt sie ziegel- bis braunrothe Flocken = $C^{14}H^{8}O^{8} + 2C^{14}H^{8}O^{6}$;

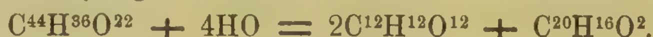
Oxypinitannsäure = $2HO,C^{14}H^{8}O^{7}$ ein bräunliches Pulver, von stark zusammenziehendem Geschmack, färbt $Fe^{2}Cl^{3}$ grün, fällt Bleizucker, aber weder Brechweinstein, noch Leimlösung; mit verdünnter HCl gekocht, gibt sie carminrothe Flocken, *ohne* Zuckerbildung;

Chinovige Säure = $C^{24}H^{19}O^{5}$, ein weisses Pulver;

Ceropinsäure = $C^{36}H^{34}O^{5}$, weisse, krystallinische, sauer reagirende, *wachsartige*, bei 100° C. schmelzende Substanz;

Harz = $C^{50}H^{40}O^{6}$, gelb, weich; liefert mit CaO destillirt ätherisches Oel $C^{20}H^{16}$;

Pinipikrin = $C^{44}H^{36}O^{22}$. Zur Gewinnung dieses Bitterstoffs kocht man die zerquetschten Nadeln mit *Weingeist* aus, destillirt den Weingeist im Wasserbade ab, filtrirt die wässrige Flüssigkeit von der dunkelgrünen Harzmasse (Gemenge von Chlorophyll, Harz, Wachs und chinoviger Säure) ab, fällt aus dem Filtrate durch *Bleizucker* die Oxypinitannsäure, aus der abermals filtrirten Flüssigkeit die Pinitannsäure durch *Bleiessig*, entfernt aus dem Filtrate durch HS das Blei, dampft in der Retorte in einer $C^{2}O^{4}$-atmosphäre ein, schüttelt das Extract mit *Aetherweingeist*, welcher das *Pinipikrin* aufnimmt und bei'm Verdunsten hinterlässt. Das Pinipikrin ist ein gelbes Pulver von *intensiv bitterem* Geschmack, löslich in Wasser, Weingeist und Ätherweingeist. Mit verdünnter SO^{3} erwärmt, zerfällt es in amorphen *Zucker* und *Ericinol* $C^{20}H^{16}O^{2}$ (vergl. S. 649).



$$C^{44}H^{36}O^{22} + 4HO = 2C^{12}H^{12}O^{12} + C^{20}H^{16}O^{2}.$$

Als Nebenprodukt entsteht dabei das Harz $C^{60}H^{36}O^{14}$.

Die **borkenfreie Kiefernrinde** enthält:

Cellulose, rothe Pectinsubstanz, Ceropinsäure, Zucker, Pinipikrin und die folgenden Stoffe:

Pinicorretin = $C^{24}H^{19}O^{5}$ ein schwarzbraunes, klebriges Harz;

Pinicortannsäure = $HO,C^{32}H^{18}O^{22}$, isomer mit chinoviger Säure; rothbraun, amorph, eisengrünend; nach dem Trocknen schwer löslich in Wasser. Mit verdünnter HCl gekocht, gibt sie ein unlösliches, lebhaft rothes Pulver = $C^{16}H^{9}O^{11} + C^{32}H^{16}O^{20}$; endlich

Cortepinitannsäure = $3HO,C^{16}H^{7}O^{7}$, ein lebhaft rothes Pulver, dessen wässrige Lösung $Fe^{2}Cl^{3}$ dunkelgrün färbt.

Die **Borke der Kieferstammrinde** enthält:

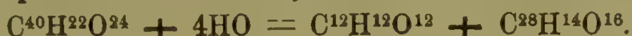
Cellulose, Wachs (isomer mit Palmitinsäure $C^{32}H^{32}O^{4}$), Cortepinitannsäure, etwas Pinipikrin, den rothbraunen Pectinstoff $C^{16}H^{10}O^{10}$ und die eisengrünende Säure $C^{16}H^{9}O^{9}$; aber *keinen* Zucker.

Das **Holz der Kiefer** (von Borke und Rinde befreit) enthält weder adstringirende Stoffe, noch Bitterstoffe, noch Zucker; es gibt an siedenden Weingeist nur etwas *Harz* und *ätherisches Oel* ab und an alkalisches Wasser einen *Pectinköper* und etwas Harz (*Kawalier*).

In den **Kiefernnadeln** findet sich *Pinitannsäure* $C^{28}H^{16}O^{16}$ sowohl im Winter als im Frühlinge; die *Oxypinitannsäure* $C^{28}H^{13}O^{15}$ nur im Winter,

ihre Stelle nimmt im Frühlinge die Tannopinsäure $C^{28}H^{16}O^{13}$ ein. Während im Winter die Kiefernrinde alter Bäume Pinicortannsäure $C^{32}H^{19}O^{23}$ und Cortepinitannsäure $C^{16}H^{10}O^{10}$ führt, enthält im Frühjahre die Rinde jüngerer Kieferbäume Tannecortepinsäure $C^{28}H^{13}O^{12}$ (Rochleder und Kawalier 1858).

Thujin = $C^{40}H^{22}O^{24}$. In Thuja occidentalis, begleitet von Thujigenin $C^{28}H^{12}O^{14}$ und Pinitannsäure. Das Thujin bildet mikroskopische, 4seitige, citronengelbe Nadeln, deren alkoholische Lösung $Fe^{2}Cl^{3}$ dunkelgrün färbt. Die ammoniakalische Lösung ist gelb und wird an der Luft bald braunroth. Barytwasser gibt grüne, Bleiessig gelbe Fällung. Mit verdünnter HCl gekocht, wird es in Syrupzucker und Thujetin $C^{28}H^{14}O^{16}$ gespalten.



$$C^{40}H^{22}O^{24} + 4HO = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{28}H^{14}O^{16}.$$

Das **Thujetin** ist gelb, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. $Fe^{2}Cl^{3}$ färbt die Lösung tintenartig. Die ammoniakalische Lösung des Thujetins wird an der Luft blaugrün, auf Kalizusatz erst grün, dann gelb, zuletzt rothbraun; HCl fällt daraus einen rothen Körper. Barytwasser führt das Thujetin in Thujetinsäure $C^{28}H^{11}O^{13}$ über (Rochleder und Kawalier 1858).

Laricin = $C^{20}H^{10}O^{10}$ (Stenhouse); in der Rinde von Larix europaea, namentlich in der Rinde 20—30jähriger Stämme und kleiner Zweige. Die Rinde wird mit Wasser bei 80° C. ausgezogen, der Auszug zum Syrup verdampft und dieser der Destillation unterworfen. Aus dem Destillat erhält man durch Verdunsten, Sublimation und Umkrystallisiren das Laricin.

Dasselbe bildet der Benzoësäure ähnliche farblose Krystalle, welche bei 153° C. schmelzen, aber schon bei 93° C. zu sublimiren beginnen. Von schwach bitterem und adstringirenden Geschmack und einem Geruch nach Campher und Naphtalin. Röthet schwach Lacmus, ist löslich in 88 Theilen Wasser von 60° C., leichter in siedendem Wasser und Weingeist, nur wenig im Aether. Laricinsaures Kali bildet rothbraune Krystalle, die umkrystallisirt dunkler werden. Eisenoxydsalze färben Laricinlösung purpurroth. Bleisalze werden durch Laricin gefällt und Silbersalze durch dasselbe reducirt.

Extractivstoffe der Rosskastanie.

Die Rosskastanie (Aesculus Hippocastanum L.) enthält nach Fr. Rochleder in ihren Früchten: Eiweiss und Legumin, eine grosse Menge von Stärkemehl, viel Zucker (meist Fruchtzucker), Fett (aus Oelsäure und etwas festen Säuren, hauptsächlich Stearinsäure bestehend), einen gelben Farbstoff in sehr kleiner Menge, ein in silberglänzenden Blättchen krystallisirendes, Argyraescin genanntes und ein amorphes, dem Saponin ähnliches, gepaartes Kohlehydrat.

Die Kapseln der Früchte im reifen Zustande enthalten: eine der Chinovasäure ähnliche, gelatinöse, farblose Substanz, eine der Gallussäure ähnliche eigenthümliche Säure und Chlorophyll.

Die Knospendecken enthalten Aesculin, ferner den krystallinischen Körper, welcher auch in der Rinde des Stammes und der Zweige in kleiner Menge das Aesculin begleitet, eine Gerbsäure, welche mit HCl ein cochenillerothes bis zinnoberrothes Product liefert, zwei Harze und eine pectinähnliche Substanz.

Die Kastanienrinde enthält Gerbstoff, eisengrünend, nicht durch Brechweinstein fällbar, durch HCl und SO^{3} ein zinnoberrothes Zersetzungsproduct liefernd, Aesculin, eine ungemein kleine Menge eines anderen kry-

stallinischen Körpers, wenig flüssiges Fett und Blattgrün, sowie einen braunen, durch Zersetzung der Gerbsäure entstehenden Farbstoff.

Die ausgewachsenen Blätter enthalten Gerbsäure, durch HCl ein cochenillerothes Zersetzungsprodukt liefernd, Quercitrin und ein andres gelbes, krystallisirtes, mit Säuren Quercetin und Zucker gebendes, gepaartes Kohlehydrat, Chlorophyll, Fett und Wachs.

Argyraescin $= C^{108}H^{86}O^{48} + 4HO$ (bei 100° C. getrocknet).

In den **Kotyledonen** der reifen Samen zum Theil im freien Zustande, zum Theil an Basen gebunden, aber stets nur in verhältnissmässig geringer Menge vorhanden. Der kaltbereitete weingeistige Auszug der frischen Kotyledonen hinterlässt nach dem Abdestilliren des Weingeists einen braunen Syrup, der bei'm Stehen eine schwache Fettschicht abscheidet. In der davon getrennten, die Hauptmenge ausmachenden Extractschicht sind Argyraescin und Aphrodaescin enthalten, deren Trennung in Rochleders Abhandlung (Journ. für pract. Chem. Bd. 87, 1) nachzulesen ist.

Das **Argyraescin** krystallisirt aus seiner Lösung in wässrigem Weingeist in mikroskopischen, durchsichtigen, farblosen, 6 seitigen Tafeln, die vereinigt eine silberglänzende Haut bilden. Bei'm Verdunsten seiner wässrigen oder alkoholischen Lösung hinterbleibt es als gummiartige Masse. Aether fällt es aus der alkoholischen Lösung als amorphen Schleim. Leicht löslich in Alkalien.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit goldgelber Farbe; bei Wasserzusatz wird die Lösung blutroth und lässt dann grüne Flocken fallen, während sich ein Geruch nach flüchtigen fetten Säuren entwickelt.

Durch Einwirkung verdünnter HCl auf wässrige oder weingeistige Lösung des Argyraescins spaltet sich dieses bei 100° C. in Zucker und Argyraescetin $C^{84}H^{62}O^{24}$, nach der Gleichung:



$$C^{108}H^{86}O^{48} = 2(C^{12}H^{12}O^{12}) + C^{84}H^{62}O^{24}.$$

Aus der gelben, sauren Lösung fällt auf Zusatz von Wasser das Argyraescetin in gelben Flocken nieder, die durch partielle Färbung der alkoholischen Lösung mit Wasser weiss erhalten werden.

Das Argyraescetin $= C^{84}H^{62}O^{24}$ erscheint getrocknet kreidig, amorph, schmilzt bei'm Erhitzen wie Harz und verbreitet Weihrauchgeruch (wie das Argyraescin bei'm Erhitzen es ebenfalls thut).

Mit Kalilauge erwärmt, spaltet sich das Argyraescin je nach der Dauer der Einwirkung in verschiedene Produkte, wobei aber stets als zweites Spaltungsprodukt Propionsäure $= C^6H^6O^4$ auftritt.

Bei schwächerer Lauge und kürzerer Einwirkung entsteht neben Propionsäure der saure Körper $C^{102}H^{82}O^{46}$; derselbe zerfällt bei längerer Einwirkung der alkalischen Lauge in Propionsäure und Aescinsäure $C^{96}H^{80}O^{46}$.

Bei stärkerer Lauge und länger dauernder Einwirkung derselben zerlegt sich das Argyraescin in Aescinsäure und Propionsäure nach der Gleichung:



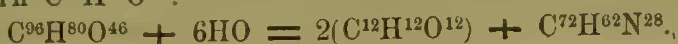
$$C^{108}H^{86}O^{48} + 6HO = C^{96}H^{80}O^{46} + 2(C^6H^6O^4).$$

Die intermediäre Säure $C^{102}H^{82}O^{46}$ ist auch fertig gebildet in den Kotyledonen der Rosskastanie enthalten; ihr Kalisalz bildet weisse, seideglänzende Krystalle.

Die Aescinsäure $= C^{96}H^{80}O^{46} + 2HO$ findet sich schon fertig gebildet in den Kotyledonen der Rosskastanie, so wie unter den Spaltungsprodukten des Aphrodaescins. Sie erscheint als krystallinisches Pulver oder als amorphe, gelatinöse Masse.

Ihr Kalisalz = $KO,HO,C^{96}H^{78}O^{44} + 2HO$ (bei 100° C. getrocknet) bildet in Wasser schwerlösliche, weisse, seideglänzende Nadeln.

Mit wässriger Salzsäure erhitzt, spaltet sich die Aescinsäure in Zucker und Telaescin $C^{72}H^{62}O^{28}$:



$$C^{96}H^{80}O^{46} + 6HO = 2(C^{12}H^{12}O^{12}) + C^{72}H^{62}N^{28}.$$

Das Telaescin steht in seinen Eigenschaften dem Chinovabitter sehr nahe. Leitet man in die siedende alkoholische Lösung des Telaescins HCl-gas, bis die gelbe Lösung roth erscheint und grüne Fluorescenz zeigt, so hat eine Spaltung des Telaescins in Mannitan $C^{12}H^{12}O^{10}$ und in Ascigenin $C^{48}H^{38}O^{8}$ statt gefunden:



$$C^{72}H^{62}O^{28} = 2(C^{12}H^{12}O^{10}) + C^{48}H^{38}O^{8}.$$

Durch Wasser wird das Ascigenin gefällt; zur Reinigung wird es in weingeistigem Kali gelöst, mit Wasser daraus gefällt, in heissem Weingeist gelöst und nochmals mit Wasser gefällt.

Das Ascigenin = $C^{48}H^{38}O^{8}$ ist isomer mit Chinovasäure und Choloïdinsäure; es bildet ein weisses, undeutlich krystallinisches Pulver, löslich in Weingeist, unlöslich in Wasser. Bei Gegenwart von Zucker löst es sich in HO,SO^{3} mit blutrother Farbe. Mit Chloracetyl behandelt, löst es sich unter HCl-entwickelung zu einer gelben, grün fluorescirenden Flüssigkeit, welche bei'm Abdampfen einen amorphen Rückstand lässt, dessen alkoholische Lösung, mit Wasser gemischt, amorphes essigsaures Ascigenin = $C^{48}H^{38}O^{8}, 2C^{4}H^{3}O^{3}$ fallen lässt.

Aphrodaescin = $C^{104}H^{84}O^{46} + HO$ (Fr. Rochleder).

Schon von Frémy bemerkt, aber für Saponin gehalten.

Es bildet, an Basen gebunden, (von denen es durch Bleisalze abgeschieden werden kann), neben Zucker die Hauptmasse des weingeistigen Extracts der Kotyledonen der Rosskastanie. Das Aphrodaescin erscheint als farbloses, amorphes Pulver, welches heftiges Niessen erregt. Seine wässrige Lösung schäumt sehr stark. Von dem sehr ähnlichen Saponin unterscheidet es sich durch seine grössere Löslichkeit in Weingeist und sein Verhalten gegen Alkalien. Mit Baryt gibt es die schwerlösliche Verbindung $BaO,C^{104}H^{83}O^{45} + 5HO$.

Mit Alkalien behandelt, zerfällt es in Buttersäure und Aescinsäure



$$C^{104}H^{84}O^{46} + 4HO = C^{8}H^{8}O^{4} + C^{96}H^{80}O^{46}.$$

Neben dem Aphrodaescin findet sich in den Rosskastanien eine Substanz in kleiner Menge, die durch Alkalien unter Bildung von Valeriansäure $C^{10}H^{10}O^{4}$ zerlegt wird. —

Versucht man die Spaltung des Aphrodaescins, Argyraescins und der Aescinsäure durch wässrige Säuren unter Weingeist einzuleiten, so treten ausser Zucker $C^{12}H^{12}O^{12}$ und Mannitan $C^{12}H^{12}O^{10}$ dem Chinovabitter ähnliche, aber wechselnd zusammengesetzte, intermediäre Körper auf, deren Formeln $C^{68}H^{56}O^{20}$, $C^{60}H^{48}O^{16}$ und $C^{60}H^{50}O^{16}$ sind.

Bei Behandlung der Aescinsäure mit verdünnter HCl entstehen durch Spaltung Körper, ausdrückbar durch $C^{84}H^{70}O^{36}$ und $C^{84}H^{62}O^{28}$ (Fr. Rochleder).

Aesculin.

Syn.: Schillerstoff der Rosskastanienrinde, Bicolorin, Polychrom, Esculine.

Formel = $C^{60}H^{34}O^{38} = 2(C^{30}H^{16}O^{18}) + 2HO$ (bei 115° C. getrocknet); und = $2(C^{30}H^{16}O^{18}) + HO$ bei 117° C. getrocknet. (Rochleder; Will's Jahresb. f. 1863).

Geschichtliches. Frischmann bemerkte zuerst, dass ein Aufguss von Rosskastanienrinde schillere; Remmler (1785) scheint bereits ziemlich reines Aesculin dargestellt zu haben; Raab fand es ebenfalls und Minor stellte es zuerst rein dar. Um die Feststellung seiner Formel bemühten sich namentlich H. Trommsdorff, Rochleder und Schwarz, Kawalier und Zwenger.

Darstellung nach Rochleder. Die wässrige Abkochung der Rosskastanienrinde wird mit Alaunlösung und etwas überschüssigem Ammoniak gefällt, die Flüssigkeit von dem rehfarbenen Niederschlag abfiltrirt, mit Essigsäure neutralisirt, im Wasserbade eingedampft und der Rückstand mit Weingeist ausgekocht; aus der Lösung erhält man Krystalle von Aesculin.

Eigenschaften. Das Aesculin bildet blendend weisse Nadeln, die bei 160° C. ihr Wasser verlieren und schmelzen; es ist geruchlos und von schwach bitterem Geschmack. Färbt Lacmus bleibend roth. Es löst sich in 672 Theilen Wasser von 10°,5, in 576 Theilen von 25° C. und in 12,5 Theilen siedenden Wasser. 1 Theil Aesculin macht $1^1/_2$ Million Theile Wasser blau schillern. Die Lösung verliert ihr Vermögen zu schillern nach Zusatz von wenig irgend einer Säure; durch Alkalien und Erdalkalien wird es wieder hergestellt und erhöht. Löslich in 120 Theilen absoluten Alkohol, in 80 Theilen rectificirten Weingeist; und in 24 Theilen siedenden Alkohol von 0,798. Kaum löslich in absolutem, etwas löslich in gewöhnlichem Aether.

Wässriges Aesculin wird durch alle Alkalien gelb gefärbt und stärker schillernd; die Lösung kann wegen einiger Zersetzung durch das Alkali nicht mehr völlig durch Säuren entfärbt werden; Bleiessig gibt in Aesculinlösung gelbe Fällung. Aesculin färbt Eisensalze nicht, aber mit wässrigem Fe^2Cl^3 gekocht, gibt Aesculin eine dunkelgrüne Flüssigkeit. Aesculin zersetzt sich bei'm Erhitzen und liefert unter den flüchtigen Produkten Aesculetin $C^{18}H^6O^8$. Mit verdünnter HCl oder SO^3 erhitzt wird es in Zucker und Aesculetin gespalten, welches bei'm Erkalten in nadelförmigen Krystallen sich abscheidet. $C^{30}H^{16}O^{18} + 2HO = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{18}H^6O^8$. Emulsin bewirkt bei 26° bis 30° C. in wässriger Lösung dieselbe Spaltung. Barytwasser desgleichen; aber der Zucker wird weiter in Glycinsäure und das Aesculetin in Aesculetinsäure $C^{18}H^{12}O^{14}$ übergeführt.

Das Aesculetin $C^{18}H^6O^8$ bildet farblose, benzoësäureähnliche Blättchen, reagirt neutral, schmeckt bitter und kratzend, verliert bei 100° C. Wasser unter Gelbfärbung, schmilzt über 270° C. zu gelbem, krystallinisch erstärrenden Oel und sublimirt theilweise unzersetzt. Sehr schwer in kaltem, ziemlich schwer löslich in heissem Wasser; wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Weingeist. Die Lösungen schillern in Gelb und Blau. Alkalien lösen es mit goldgelber Farbe, Säuren scheiden es daraus farblos wieder ab. Aesculetinammoniak bildet citronengelbe Blättchen, die an der Luft durch H^3N-verlust farblos werden. Aesculetinbleioxyd ist ein guttigelber Niederschlag. Aesculetin wird durch Fe^2Cl^3 dunkelgrün gefärbt, reducirt aus Cu^2O^2 das Cu^2O, aus AgO,NO^5 metallisches Silber. Das Aesculetin verwandelt sich bei'm Kochen mit NaO,HO,S^2O^4 in Aesculetinaldehyd $C^{18}H^6O^8$, welches mit dem genannten Salze eine weisse, krystallinische Verbindung gibt. Mit H^3N und atmosphärischer Luft in Berührung, färbt es sich erst roth, dann rein azurblau, zuletzt blutroth, mit prächtiger Fluorescenz. Diese blauen und rothen Lösungen enthalten orceïnartige Körper, welche auf C^{18} 1 Aequivalent N besitzen. Aesculetinhydrat $= 2C^{18}H^6O^8 + HO$ findet sich in der Rosskastanienrinde und bildet körnige Kryställchen, weniger löslich in Wasser als Aesculetin. Färbt Fe^2Cl^3 grün. Wird durch heisse Salzsäure in nadelförmig krystallisirendes Aesculetin verwandelt. Seine Lösungen fluoresciren, was bei denen des isomeren Daphnins nicht der Fall ist. (Rochleder).

Das Schillern in Blau und Gelb beobachtete man auch (und zwar zuerst) an dem wässrigen Absud des Holzes der Guilandina Moringa,

später an dem des Quassiaholzes, des rothen Santelholzes, des Seidelbasts (bei welchem es von einem Umbelliferongehalte herrührt), bei Syringablättern und dem Eschenrindenabsud, wo es 1840 L. Gmelin bemerkte. Fürst Salm-Horstmar isolirte 1856 den Schillerstoff daraus (das Fraxin); Stockes Schillerstoff (sog. Paviin) aus Kastanienrinde erkannte Rochleder als Fraxin.

Fraxin $= 2C^{32}H^{18}O^{20} + HO$ (Rochleder und Kawalier).

Ein Absud der zur Blüthezeit der Esche (Fraxinus excelsior) abgelösten Rinde wird mit Bleizucker und das Filtrat mit Bleiessig gefällt, der letztere Niederschlag wird in Wasser vertheilt, durch HS zersetzt und das Filtrat zum Krystallisiren verdampft (Salm-Horstmar).

Die Rosskastanienrinde wird mit Weingeist von 0,85 specifischem Gewicht ausgekocht, der filtrirte Absud mit weingeistiger Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag mit Weingeist gewaschen, unter Wasser vertheilt, durch HS zersetzt, die filtrirte, fluorescirende Lösung im Vacuum über HO,SO^3 eingedunstet, der gepulverte Rückstand mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen und die erhaltene Lösung (von Gerbsäure) rasch von den Fraxinkrystallen abfiltrirt, welche letztere durch Umkrystallisiren gereinigt werden (Rochleder).

Das Fraxin krystallisirt in dem Zinkvitriol ähnlichen, farb- und geruchlosen Prismen, von schwach bittrem, dann adstringirenden Geschmack. Schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich, zu sauer reagirender, blau fluorescirender, schwach gelbgefärbter Flüssigkeit, die durch Fe^2Cl^3 erst grün gefärbt, dann citronengelb gefällt wird. Alkalien färben die Lösung schwefelgelb; ammoniakalischer Bleizucker gibt gelbe Fällung. Wenig in kaltem, ziemlich leicht in heissem Weingeist zu fluorescirender Flüssigkeit löslich. An Thierkohle geben die Lösungen ihren Fraxingehalt vollständig ab. Fraxin ist unlöslich in Aether. Es schmilzt bei 190° C. zu rother Flüssigkeit und zersetzt sich in stärkerer Hitze unter Bildung eines krystallinischen Sublimats, welches mit H^3N gelb wird und fluorescirt. Mit verdünnter SO^3 erhitzt, zerfällt das Fraxin in krystallisirbaren Krümelzucker (gährungsfähigen) und in Fraxetin $C^{20}H^8O^{10}$



$$C^{32}H^{18}O^{20} + 2HO = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{20}H^8O^{10}.$$

Das Fraxetin $= C^{20}H^8O^{10}$
bildet farblose rhombische Tafeln des 2- und 2gliedrigen Systems, ist geruchlos, von sehr schwach adstringirendem Geschmack, löslich in 10000 Theilen kalten und schon in 33 Theilen siedenden Wasser, zu Lacmus röthender Flüssigkeit. Löslich in Weingeist und auch in warmem Aether. Schmilzt bei der Temperatur des schmelzenden Zinns und erstarrt wieder krystallinisch. Ammoniak färbt die wässrige Lösung des Fraxetins gelb bis orange, kohlensaure Alkalien, sowie reine Erdalkalien färben sie gelb; die festen Erdalkalien bedecken sich darin mit korallenrothem, schwärzlichgrün werdendem Ueberzug. Fe^2Cl^3 färbt es dunkelgrünlichblau, metallisches Eisen fast schwarz. Kohlensaures Bleioxyd färbt sich citronengelb, Bleizucker gibt citronengelben Niederschlag, essigsaures Silberoxyd sogleich Schwärzung (Fürst Salm-Horstmar). Das aus Rosskastanienrinde dargestellte Fraxetin ist citronengelb, aber sublimirbar in farblosen Krystallen. Es verhält sich wie eine Säure (Rochleder).

Die Säuren in Rhizoma Filicis (von Polystichum Filix mas. Roth)

sind von E. Luck (Jahrb. f. Pharm. 1850, Bd. XXII, S. 129—183) untersucht worden. Er fand in der Wurmfarrnwurzel:

1) Tannaspidsäure $= HO,C^{26}H^{13}O^{10}$, amorph, schwarzbraun, von schwach adstringirendem Geschmack, unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist, unlöslich in Aether. Grünt Eisenchlorid, fällt Hausenblasenlösung und färbt sich mit Alkalien purpurn.

2) Pteritannsäure $= HO,C^{24}H^{14}O^{7}$. Rehfarbenes, geschmackloses Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Grünt $Fe^{2}Cl^{3}$ und fällt Leimlösung.

3) Filixsäure $= C^{26}H^{15}O^{9}$. Weissgelbes, krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser und schwachem Weingeist, löslich in Alkohol und Aether; lacmusröthend, von kaum merklichem Geruch und ekelhaftem Geschmack. Schmilzt bei 161° C. Gibt bei der trocknen Destillation ein Destillat von Buttersäuregeruch. Mit Kalihydrat erwärmt, entwickelt sie einen Geruch nach Bernstein und Krausemünzöl. Filixsaures Natron fällt $Fe^{2}Cl^{3}$ zimmtfarben und reducirt aus AgO,NO^{5} metallisches Silber. Bei Abschluss der Luft mit Ammoniak erhitzt, wird Filixsäure braungelb und gibt mit SO^{3} angesäuert einen ockergelben Niederschlag von Filimelinsäure $= C^{24}H^{13}O^{8}$ und freie Buttersäure. $4C^{26}H^{15}O^{9} = 4C^{24}H^{13}O^{8} + C^{8}H^{8}O^{4}$.

Bei Einwirkung von Kalilauge entsteht aus der Filixsäure die sauerstoffreichere Filipelosinsäure $C^{24}H^{13}O^{9}$ (ein lehmfarbiges Pulver).

4) Filixolinsäure $= HO,C^{42}H^{40}O^{4}$. Oeligsaures Verseifungsproduct des in Aether löslichen, dunkelgrünen Filixolins aus Rhizoma Filicis.

5) Filixosmylsäure $= 2HO,C^{6}H^{4}O^{6}$. Flüchtige ölige Säure, welche den widerlichen Geruch der Wurmfarrnwurzel in hohem Grade besitzt.

Diese Säuren werden begleitet von Amylum und Syrupzucker.

Die Formeln der 5 Filixsäuren bedürfen der Bestätigung durch neue Analysen.

II. Huminsubstanzen.

Die Produkte der Vermoderung organischer Körper sind eben so mannigfaltig, als die organischen Verbindungen, aus denen die organ. Körper im unveränderten Zustande zusammengesetzt sind. Zu ihnen zählen die Steinkohle, Braunkohle, der Torf, die braunen Säuren (Huminsäure, Geïnsäure, Ulminsäure), welche durch Aetzkalilauge der fruchtbaren Ackererde entzogen werden, so wie die von Berzelius in Mineralquellen entdeckten Quellsäuren und Quellsatzsäuren.

Künstlich lassen sich ähnliche braune bis schwarze, in Alkalien lösliche Stoffe durch Einwirkung von Alkalien auf Cellulose, Holz, Zucker und Eiweiss, sowie aus Gerbsäuren und anderen Adstringentien erzeugen.

So erhielt schon 1797 Vauquelin aus krankhaften Ausschwitzungen von Ulmenbäumen braune Lösungen von ulminsaurem Kali, aus denen Salzsäure braune Flocken von Ulminsäure fällte.

Schmilzt man nach Braconnot Aetzkali mit angefeuchteten Sägespähnen in einer Silberschale, so lösen sich dieselben unter Aufblähen zu einer braunen Masse, die erkaltet und mit Wasser behandelt eine braune Lösung gibt. Verdünnte SO^{3} fällt daraus schwarze Flocken, welche feucht das Lacmuspapier röthen und getrocknet schwarze, gagatähnliche Stücken bilden. Aus Peligot's Analyse dieser Substanz berechnet sich die empirische Formel $C^{4}H^{2}O$ oder verdoppelt $C^{8}H^{4}O^{2}$. Das als Arzneimittel benutzte Anthrakokali gehört theilweise hierher (vergl. Bd. II. S. 542). Aehnliche Stoffe finden sich im Glanzruss (vergl. Bd. II. S. 201), in den Theerarten, unter den Röstprodukten organischer Körper z. B. in den gerösteten Kaffeebohnen, im Eichelkaffee, im gerösteten Cacao, im schwarzen chinesischen Thee, im Röstmalz der Brauer, in dunkelen Bieren etc.

Aus den Untersuchungen von Theodor de Saussure über den vegetabilischen Humus (die Pflanzenerde, le terreau vegetal) ergibt sich, dass die der Luft ausgesetzte, feuchte Pflanzensubstanz nach und nach löslich wird, sich zuletzt verflüchtigt und dabei durch ihre langsame Oxydation eine andauernde Quelle von kohlensaurem Gase wird (Boussingault).

Mulders Analysen der amorphen, braunen bis schwarzen Geïnsäuren, Huminsäuren und Ulminsäuren der Ackererden und des Torfs lassen erkennen, dass diese Stoffe sämmtlich reicher an Kohlenstoff und ärmer an Wasserstoff und Sauerstoff sind als der Zucker, aber häufig ebenfalls zu den Kohlenhydraten gehören, zuweilen aber ärmer, zuweilen reicher an Sauerstoff sind als diese. Ausserdem fand Mulder, dass eine gewisse Menge von Stickstoff diesen braunen Säuren hartnäckig anhängt; der einfachen Vergleichung mit den stickstofffreien Muttersubstanzen (Cellulose, Zucker, Gerbsäure etc.) wegen, stellt Mulder diesen Stickstoff in den Formeln als Ammoniak ein, obgleich es wahrscheinlicher ist, dass derselbe in Form von Amid vorhanden sei, da selbst nach Behandlung mit Salzsäure diese Humussäuren noch stickstoffhaltig bleiben.

Beispiele. Humussäure aus der Erde einer Wiese = $H^4NO, 3C^8H^3O^3$; solche aus Gartenerde = $H^4NO,HO + 5C^8H^3O^3$, solche aus der Pflanzenerde eines hohlen Weidenbaums = $H^4NO,2HO,6C^8H^3O^3$, solche aus hartem friesischen Torf = $H^4NO,5C^8H^3O^3$; solche durch starke Salzsäure aus Zucker erhalten = $C^8H^3O^3$; ihre Silberoxydverbindung = $AgO,5C^8H^3O^3$; solche aus Thieralbumin durch starke Salzsäure gebildet = $H^4NO,2C^8H^3O^3,3C^8H^2O^2$. Während also Rohrzucker = $C^{24}H^{22}O^{22}$ und Cellulose = $C^{24}H^{20}O^{20}$ sind, besitzen die Humussäuren aus Zucker, Torf, Pflanzen- und Gartenerde die Formel $C^{24}H^9O^9$ und diejenige aus Albumin nur $C^{24}H^9O^9$ in Verbindung mit $C^{24}H^6O^6$. Wie oben bei den Gerbsäuren angegeben wurde, zeigt die durch Zersetzung in der Hitze aus Gallussäure entstehende Melangallussäure die Formel $C^{12}H^4O^4$ oder verdoppelt $C^{24}H^8O^8$, die Japonsäure Svanberg's ist ebenfalls = $C^{12}H^4O^4$, das Chinaroth = $C^{12}H^7O^7$ (verdoppelt $C^{24}H^{14}O^{14}$), das Rindenbraun oder Phlobaphen von Staehelin und Hofstetter, aus den Rinden von Betula alba, China flava, Platanus acerifolia und Pinus sylvestris abgeschieden = $C^{20}H^8O^8 + 2HO$ und die Caramelsubstanzen aus Zucker sind nach Gélis = $C^{24}H^{18}O^{18}$,$C^{36}H^{24}O^{24}$,HO u. $C^{96}H^{50}O^{50}$,HO.

Zu den sauerstoffärmeren Huminsubstanzen gehören nach Mulder's Analysen die Ulminsäure aus Zucker = $C^{48}H^{16}O^{14}$, diejenige aus langem friesischen Torf = $C^{48}H^{22}O^{20}$; nach Schwarz's Analysen das aus Chinagerbsäure entstandene Chinabraun $C^{24}H^{14}O^{12}$ und nach Hlasiwetz's Analysen das chocoladebraune Chinovaroth $C^{24}H^{12}O^{10}$.

Das braune Lignoïn, von Reichel in alter Huanucochinarinde entdeckt, hat nach O. Hesse die Formel $C^{40}H^{23}NO^{16}$, entwickelt mit Kalilauge gekocht Ammoniak, und Säuren scheiden aus der Lösung eine dem Chinovaroth ähnliche Substanz ab, von der Formel $C^{40}H^{20}O^{16}$.

Zu den sauerstoffreicheren Huminsubstanzen gehören Mulders Geïnsäure = $C^{40}H^{16}O^{18}$, ihre Ammoniakverbindung $C^{40}H^{19}NO^{18}$ (aus Ackererde), Johnstons mudesige Säure $C^{24}H^{16}O^{22}$ im Pigotit aus Cornwallis und Berzelius Quellsäuren. Mulder gibt der Quellsäure die Formel $C^{24}H^{12}O^{16}$ und der Quellsatzsäure die Formel $C^{48}H^{12}O^{24} = 2C^{24}H^6O^{12}$.

Die in Alkalilaugen unlöslichen Huminsubstanzen werden von den Huminsäuren durch die Benennungen Humin, Ulmin etc. unterschieden. Für das Zuckerhumin berechnet sich nach Mulders Analyse die empirische Formel $C^8H^3O^3$ und für das Zuckerulmin $C^{24}H^{10}O^8$.

Quellsäure. Acidum crenicum. Von Berzelius (1832) in dem Wasser und dem Absatz der Porlaquelle in Ostgothland entdeckt. Sie ist dann von Mulder in der Ackererde, wo sie von Humin, Ulmin, Huminsäure, Ulminsäure, Geïnsäure und Quellsatzsäure begleitet wird, aufgefunden worden, von Lampadius und Torosiewitz im Torf, von Hermann in dem schwarzen fruchtbaren Boden (Tschornasem) in Russland, von Buchner und Barruel in manchem Mineralwasser, vom Fürsten Salm-Horstmar im Regenwasser, im gerösteten Roggen, im gebrannten Kaffee etc.

In dem Porlawasser wird sie von Quellsatzsäure begleitet und ist darin an NaO und H^4NO gebunden. Beim Aufbewahren verliert dieses Wasser selbst in gut verschlossenen Flaschen seinen Gehalt an organischen Substanzen (Berzelius).

Abscheidung. Der aus dem Mineralwasser niederfallende Ocker wird mit siedender Kalilauge ausgezogen, das dunkelbraune Filtrat mit Essigsäure neutralisirt und mit einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd fractionirt gefällt. Die ersten Fractionen des Niederschlags erscheinen braun und enthalten Quellsatzsäure an CuO gebunden; die späteren Fractionen, welche unter Mithülfe von etwas kohlensaurem Ammoniak gefällt werden, sind grünlichgrau und bestehen aus quellsaurem Kupferoxyd. Durch HS scheidet man aus den unter reinem Wasser befindlichen Niederschlägen das Kupfer ab und erhält in Wasser gelöst aus der ersten Fraction rohe Quellsatzsäure, aus der zweiten Fraction rohe Quellsäure. Letztere wird im Vacuum eingedunstet, mit Alkohol aufgenommen, die filtrirte Lösung verdunstet, der Rückstand wieder in Wasser gelöst und fractionirt durch Bleizuckerlösung gefällt. Die ersten Fractionen enthalten, so lange sie noch braungelb erscheinen, Quellsatzsäure, die späteren, weissen Niederschläge bestehen aus quellsaurem Bleioxyd; den Rest der Quellsäure fällt man durch Bleiessig. Mit Wasser gewaschen und unter Wasser durch HS zersetzt, geben sie ihre Quellsäure an das Wasser ab und bei'm Verdunsten dieser Lösung im Vacuum hinterbleibt die reine Quellsäure (Berzelius).

Mulder kocht die Ackererde mit wässrigem kohlensauren Natron aus, fällt aus dem braunen Filtrate durch verdünnte SO^3 die Huminsäure, Geïnsäure und Ulminsäure, neutralisirt das Filtrat mit NaO,CO^2, säuert schwach mit Essigsäure an und fällt die Quellsäure und Quellsatzsäure durch essigsaures Kupferoxyd wie Berzelius.

Eigenschaften der Quellsäure. Schwach gelbe, durchsichtige Masse, von deutlich saurem, hintennach rein zusammenziehenden Geschmack, Lacmus stark röthend, geruchlos, leicht löslich in Wasser und in absolutem Alkohol. Die wässrige Lösung schmeckt nicht sauer, sondern rein zusammenziehend, röthet aber Lacmus. An der Luft färbt sich die Lösung rasch dunkler, in Folge einer Bildung von Quellsatzsäure. Mit Kali, Natron und Ammoniak gibt sie völlig neutrale Salze, die zu amorphen, braunen, extractartigen Massen eintrocknen. Quellsaure Erdalkalien sind in Wasser schwerlöslich. Quellsaures Eisenoxydul löst sich in Wasser; quellsaures Eisenoxyd ist ein röthlichweisser Niederschlag, löslich in Ammoniak. Quellsaures Bleioxyd ist ein gelblichweisser bis weisser, quellsaures Kupferoxyd ein grünlichweisser Niederschlag (Berzelius).

Quellsatzsäure. Acidum apocrenicum. Erscheint als eine braune, amorphe lacmusröthende Masse, von adstringirendem (nicht sauren) Geschmack, schwerlöslich in Wasser und Weingeist. Durch Vermittelung der Quellsäure wird sie löslicher in Wasser. Salzsäure oder Salmiak scheiden sie aus der wässrigen Lösung in dunkelbraunen Flocken ab, die bei'm Auswaschen mit Wasser in diesem sich wieder lösen. Die quellsatzsauren Alkalien sind neutrale, amorphe, schwarze, in Wasser lösliche Massen. Ihre Lösungen geben, mit Thonerdehydrat digerirt, unlösliche Verbindungen.

Quellsatzsaure Erdalkalien sind sehr schwerlöslich in Wasser.

Quellsatzsaures Eisenoxydul ist löslich, quellsatzsaures Eisenoxyd ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Ammoniak.

Quellsäure und Quellsatzsäure verhalten sich zu einander wie ein Extract zu seinem Extractabsatz (Berzelius). Offenbar sind die Berzelianische Quellsäure und Quellsatzsäure veränderte Gerbsäuren, wie ihr adstringirender Geschmack schon andeutet.

Zu den Huminsubstanzen gehören folgende thierische Produkte: das Melanin (der dichte Ueberzug der Innenfläche der Aderhaut des Auges); das Schwarz der Sepiatinte (stickstoffhaltig, mit dunkelbrauner Farbe in siedender Kalilauge löslich); die Moschushuminsäure u. m. a.

III. Organische Farbstoffe und Chromogene.

Die verbreitetsten Pflanzen- und Thierstoffe sind im reinen Zustande *farblos*, so der Pflanzen- und der Thierzellstoff, die Eiweiss- und Leimstoffe, Stärkemehl, Gummi und Süssstoffe, die starken Pflanzensäuren, die meisten Alkaloide, die fetten Oele, die meisten ätherischen Oele, die Talge und Wachsarten, viele Bitterstoffe und Harze, endlich die meisten Produkte chemischen Schaffens: die Alkohole, Aldehyde, Glykole, ihre Aether, Säuren und Verbindungen. Aber aus ihnen allen lassen sich unter gewissen Umständen *farbige* Zersetzungsprodukte erzeugen. Solche organische Substanzen nun, denen das Vermögen im ausgezeichneten Grade zukommt, *Farbstoffe* zu liefern, heissen *Chromogene*. Unter den bis jetzt betrachteten Stoffen sind es, abgesehen von dem Cyan, welches mit Metallen, namentlich mit Eisen, schön gefärbte Verbindungen erzeugt, gewisse *Kohlenoxydverbindungen* (Krokonsäure, Rhodizonsäure, Mellithsäure), gewisse kohlenstoffreiche Kohlenwasserstoffe und ihre Abkömmlinge (Benzol, Phenol, Anilin, Naphtalin), eine Gruppe der Süssstoffe (Orçin, Hämatoxylin etc.), vor allem anderen die *adstringirenden Substanzen* und *Gerbsäuren*, aus denen Farbstoffe hervorgehen. Unter den später zu betrachtenden organischen Substanzen müssen eine Abtheilung der *Bitterstoffe* (denen sich die schon besprochenen Gallensäuren und die Gallenfarbstoffe anreihen), viele *Alkaloïde* und die *Harnsäure* als farbenerzeugende Verbindungen genannt werden. Gewöhnlich beschränkt man den Begriff der *Chromogene* und *Farbstoffe* auf die wirklich technisch anwendbaren *Färbestoffe*.

Ueberblickt man die genauer untersuchten *farbigen Substanzen*, die *Farbstoffe im weitesten Sinne*, so findet man, dass *allen ein hoher Kohlenstoffgehalt zukommt*, gegenüber den farblosen Stoffen. Sonst sind sie *von der mannigfaltigsten Zusammensetzung*: *wasserstofffrei* (Krokonsäure); *sauerstofffrei* (das Chrysen $C^{24}H^{8}$); *sauerstoffarm* (Carotin = $C^{36}H^{24}O^{2}$). Viele gehören zu den *Kohlehydraten* (Frangulin $C^{12}H^{6}O^{6}$, Munjistin = $C^{16}H^{6}O^{6}$ (aus Rubia Munjista), Purpurin $C^{18}H^{6}O^{6} + HO$, Alizarin $C^{20}H^{6}O^{6} + 4HO$, Safflorgelb $C^{16}H^{10}O^{10}$, Oenolin $C^{20}H^{10}O^{10}$, Rhamnetin $C^{22}H^{10}O^{10}$, Ilixanthin $C^{34}H^{22}O^{22}$); einige sind *wasserstoffreicher* als die Kohlehydrate (Chysophansäure $C^{20}H^{8}O^{6}$, Carthamin $C^{28}H^{16}O^{14}$), andere *sauerstoffreicher* als diese (Ellagsäure $C^{28}H^{6}O^{16} + 4HO$, Quercetin $C^{26}H^{10}O^{12}$ oder $C^{54}H^{18}O^{24}$, Luteolin $C^{40}H^{14}O^{16}$, die Carminsäuren $C^{18}H^{8}O^{10}$ bis $C^{18}H^{8}O^{14}$); viele Farbstoffe sind *stickstoffhaltig* (Indigblau = $C^{16}H^{5}NO^{2}$, das Phyllocyanin, das gelbe basische *Berberin* $C^{40}H^{17}NO^{8}$, das Murexid $C^{16}H^{8}N^{6}O^{12}$, die Pikrinsäure $C^{12}H^{3}(NO^{4})^{3}O^{2}$, die Anilinfarbstoffe etc.)

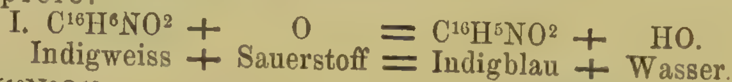
Auch in Betreff ihrer qualitativ *chemischen Natur* herrscht bei den Farbstoffen die grösste Mannigfaltigkeit. Einige sind *indifferent*, *neutral* (Carthamin, Carotin, Luteolin), viele von *schwach saurer* Natur (Chrysophansäure, Carminsäure, Ruberythrinsäure), einige sind entschiedene Basen (z. B. Berberin), andere sind *Salze von chromogenen Basen* (salzsaures Rosanilin), wieder andere sind *Salze von chromogenen Säuren* (purpursaures Ammoniak = Murexid); eine grosse Zahl von Farbstoffen und Chromogenen gehört zu den *Glykosiden* (Quercitrin, Rutin, Thujin, Crocin, Xanthorhamnin, Ruberythrinsäure, Indican etc.); eine nicht minder grosse Zahl zu den *Amiden* (Orceïn, Phloridzeïn etc.); manche derselben sind nach Art der farbigen *Oxydoxydule* des Mineralreiches (wie blaues molybdänsaures Molybdänoxyd) gebildet, z. B. das grüne Hydrochinon, die Purpursäure und das Thymeïd.

Das allgemeinste Mittel zur *Erzeugung* farbiger Stoffe *ist die Wasserentziehung durch Wärme*, durch *Einwirkung concentrirter Säuren und Basen oder wasseranziehender Salze*. Dass durch *Röstung* farbloser organischer Stoffe die gelben, braunen bis schwarzen

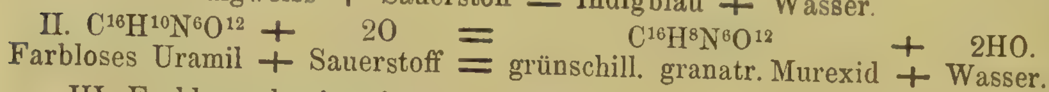
Huminsubstanzen entstehen, ist schon S. 660 erörtert worden. Concentrirte Schwefelsäure färbt folgende an sich farblose Substanzen durch Wasserentziehung und zwar rothgelb: Pikrotoxin, roth: Columbin, Cubebin, Hesperidin, Populin, Salicin, Santonin, Veratrin, violett: Cyclamin und Smilacin, blau: Absynthiin und Syringin.

Ferner entstehen Farbstoffe durch eine gelinde Oxydation der sauerstoffärmeren oder durch eine theilweise Desoxydation (Hydrogenisation) der sauerstoffreicheren Chromogene.

Beispiele:



I. $C^{16}H^{6}NO^{2} + O = C^{16}H^{5}NO^{2} + HO.$
Indigweiss + Sauerstoff = Indigblau + Wasser.



II. $C^{16}H^{10}N^{6}O^{12} + 2O = C^{16}H^{8}N^{6}O^{12} + 2HO.$
Farbloses Uramil + Sauerstoff = grünschill. granatr. Murexid + Wasser.

III. Farbloses honigsteinsaures Ammoniak gibt auf 150° C. erhitzt unter Wasserverlust ein gelbes Gemisch von Paramid $C^{8}HNO^{4}$ und euchronsaurem Ammoniak. Die Euchronsäure selbst ist farblos, aber mit Zn + HO (d. i. mit nascirendem H) behandelt, wird sie in prächtig blaues Euchron verwandelt, das in Alkalien mit Purpurfarbe löslich ist.

Die pflanzlichen Farbstoffe entstehen häufig durch Spaltung aus farblosen oder weniggefärbten Glykosiden, so das Indigblau aus dem bitteren gelben Indican, neben Indigsüss.

Die Alkalien, besonders das Ammoniak, spielen bei der Farbstoffbildung häufig eine wesentliche Rolle, indem sie den Zutritt des Sauerstoffs zum Chromogen beschleunigen und mit dem erzeugten sauren Farbstoffe sich vereinigen.

Das farblose, süsse Hämatoxylin $C^{32}H^{14}O^{12}$ geht bei Gegenwart von $H^{3}N$ durch Aufnahme von Sauerstoff in das grünschillernde, schwarzviolette Hämateïn $C^{32}H^{10}O^{10}$ über. $C^{32}H^{14}O^{12} + O^{2} = C^{32}H^{10}O^{10} + 4HO.$

Die Einwirkung des Lichts bedingt zwar die Bildung farbiger Substanzen, bewirkt aber weit häufiger die Entfärbung (Bleichung) derselben. Farbloses Santonin wird im Sonnenlichte gelb; das rothe Carotin hingegen vollständig durch dasselbe gebleicht. Schweflige Säure bleicht theils nur vorübergehend, theils für immer gewisse Farbstoffe. Feuchtes Chlor zerstört alle organische Farbstoffe, desgleichen concentrirte Salpetersäure. Viele Farbstoffe geben mit $Al^{2}O^{3}$,SnO^{2},PbO unlösliche Verbindungen, sogenannte Lacke, welche in der Malerei angewendet werden.

Die Anwendung gewisser Farbstoffe in der Färberei stützt sich auf die Eigenschaft der organischen Faser, (der Wolle, Seide, Baumwolle etc.), die Farbstoffe entweder direct auf sich niederzuschlagen und innig festzuhalten (z. B. Wolle die Pikrinsäure) oder doch nach einer Behandlung mit $Al^{2}O^{3}$- $Fe^{2}O^{3}$- oder SnO^{2}-salzen (nach dem Beizen damit) solche Fixirung des Farbstoffs zu bewirken. In letzterem Falle vermittelt das auf oder in die Faser niedergeschlagene Oxyd das Haften der Farbstoffe auf der Faser.

A. Pflanzenfarbstoffe.

a) Gelbe und rothe Farbstoffe und ihre Chromogene.

Quercetinverbindungen.

I. Quercitrin.

Von Chevreul 1833 entdeckt, von Bolley (1841), Rigaud (1854), Zwenger und Dronke (1861—1862), W. Stein (1862), zuletzt von Hlasiwetz und Pfaundler (1864) untersucht.

Findet sich in der Rinde der nordamerikanischen Färbereiche (Quercus tinctoria Michaux).

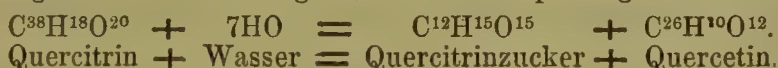
Darstellung nach Bolley. Die gemahlene Rinde (sogenanntes Quercitron) wird mit der 6fachen Menge Weingeist von 0,84 ausgezogen, durch Hausenblasenlösung die vorhandene Gerbsäure gefällt, der Weingeist von der klarfiltrirten Lösung abdestillirt und dabei von Zeit zu Zeit etwas Wasser zum Rückstande gegossen. Diesen lässt man dann auf flachen Porzellanschalen langsam verdampfen, entfernt die anfangs niederfallenden braunen, harzartigen Tropfen und erhält aus der völlig erkalteten Flüssigkeit gelbe Körner von Quercitrin. Die Entfernung der Gerbsäure kann auch durch einen eben ausreichenden Zusatz von Kalkmilch bewirkt werden.

Zwenger und Dronke erschöpfen das Quercitronpulver mit siedendem Alkohol, destilliren vom Auszuge den Alkohol ab, fügen zum Rückstande etwas Essigsäure und etwas Bleizuckerlösung, filtriren vom Niederschlage ab, fällen durch HS das Pb aus dem Filtrate und verdampfen zum Krystallisiren.

W. Stein widerräth den Zusatz jeder freien Säure, selbst der Essigsäure, weil hierdurch schon eine Spaltung des Quercitrins veranlasst werde.

Eigenschaften des Quercitrins. Schwefelgelbe Kryställchen, die ein ebenso gefärbtes bis chromgelbes Pulver liefern. Neutral, geruchlos, von sehr schwach bitterem Geschmack. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in 400 Theilen siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Aether. An der Luft ändert es seine Farbe in braun um. Schmilzt bei 168° C. und wird in stärkerer Hitze zerstört; unter den Destillationsprodukten findet sich Quercetin. Eisenchlorid färbt sich mit Quercitrinlösungen intensiv dunkelgrün. Kupferoxydkali wird erst bei'm Kochen durch Quercitrin zu Cu^2O reducirt; Ag- und Au-lösung schon in der Kälte zu Metall. Heisse weingeistige Bleizuckerlösung gibt in weingeistiger Lösung des Quercitrins einen schön gelben Niederschlag. Mit verdünnter SO^3 oder HCl gekocht, scheidet die Quercitrinlösung gelbe Flocken von Quercetin aus, während ein süsses Spaltungsprodukt gelöst bleibt.

Zwenger und Dronke geben für diese Spaltung die Gleichung:

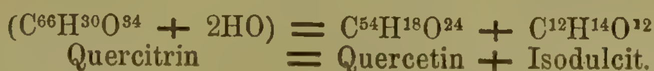


$$C^{38}H^{18}O^{20} + 7HO = C^{12}H^{15}O^{15} + C^{26}H^{10}O^{12}.$$

Quercitrin + Wasser = Quercitrinzucker + Quercetin.

Der Quercitrinzucker ist nach ihnen krystallisirbar, reducirt schon in der Kälte aus alkalischer Cu^2O^2-lösung Cu^2O, wird durch NO^5 zu Oxalsäure oxydirt, ist aber durch Hefe nicht in alkoholische Gährung zu versetzen.

Hlasiwetz und Pfaundler erhielten bei der Spaltung des Quercitrins durch Säuren Quercetin und Isodulcit; sie geben folgende Spaltungsgleichung:



$$(C^{66}H^{30}O^{34} + 2HO) = C^{54}H^{18}O^{24} + C^{12}H^{14}O^{12}$$

Quercitrin = Quercetin + Isodulcit.

Das Quercitrin $C^{66}H^{30}O^{34}$ (wasserfrei) krystallisirt nach ihnen mit 2, 4 bis 6HO.

Quercetin = $C^{26}H^{10}O^{12}$ (Zwenger und Dronke); = $C^{54}H^{18}O^{24}$ (Hlasiwetz), bildet mikroskopische, citronengelbe Nadeln, welche lufttrocken 6, 9 bis 10,4 Procent Wasser enthalten. Neutral. Selbst in siedendem Wasser nur wenig löslich, leicht in Alkohol, viel weniger in Aether löslich. Alkalische Laugen lösen es mit goldgelber Farbe.

Schmilzt erst jenseits 250° C. und sublimirt theilweise unzersetzt in gelben Nadeln. Eisenchlorid färbt die weingeistige Quercetinlösung kalt dunkelgrün, warm dunkelroth. AgO,NO^5 wird schon kalt zu Metall reducirt,

wobei vorher das Gemisch blutroth erscheint. Kupferoxydkali gibt bei'm Kochen rasch Cu^2O. Weingeistige Bleizuckerlösung fällt weingeistige Quercetinlösung ziegelroth.

Hlasiwetz und Pfaundler erhielten bei'm Schmelzen von Quercetin mit Kalihydrat Phloroglycin $C^{12}H^6O^6$ und je nach der Stärke der Schmelzung Quercetinsäure $C^{30}H^{10}O^{14}$ oder Quercimerinsäure $C^{16}H^6O^{10}$ und Protocatechusäure $C^{14}H^6O^8$. Sie denken sich das Quercetin als quercetinsaures Morin = $C^{24}H^8O^{10},C^{30}H^{10}O^{14}$ = $C^{54}H^{18}O^{24}$, obgleich es ihnen bis jetzt nicht gelang, das Morin als Spaltungsprodukt desselben zu erhalten.

Die **Quercetinsäure** $C^{30}H^{10}O^{14}$ bildet seideglänzende Nadeln, von schwach saurem und adstringirenden Geschmack, färbt sich mit Alkalien gelb, an der Luft carminroth und mit Fe^2Cl^3 blauschwarz.

Paradatiscetin = $C^{30}H^{10}O^{12}$ (Hlasiwetz und Pfaundler)

entsteht bei'm Schmelzen des Quercitrins mit KO,HO neben Phloroglycin, Quercetinsäure etc. als „intermediäres Produkt". Krystallisirt in glänzenden, gelblichen Nadeln, kaum löslich in kaltem, schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in wässrigem Weingeist. Die Lösungen reagiren sauer. Fe^2Cl^3 färbt die alkoholische Lösung intensiv violettroth; Bleizucker fällt die wässrige Lösung gelb. Verdünnte KO- oder NaO-lauge löst es mit gelber Farbe; an die Luft gestellt, färbt sich die Lösung allmälig dunkelgrasgrün. Bromwasser färbt die weingeistige Lösung erst roth, dann violett; mit Soda versetzt, wird die violette Mischung indigblau und Salzsäure fällt daraus rothe Flocken, löslich in Weingeist mit rother Farbe. Reducirt AgO- und alkalische Cu^2O^2-lösung.

Schmilzt bei'm Erhitzen mit gelbrother Farbe.

Paradatiscetinbaryt = $BaO,C^{30}H^{11}O^{13}$ bildet gelbliche Nadeln. (Analogie mit isatinsauren Salzen.)

2. Rutin.

Formel = $C^{50}H^{28}O^{30},4HO + HO$ (Zwenger und Dronke).

Von Weiss 1842 entdeckt (in dem Kraute von Ruta graveolens); Rochleder und Hlasiwetz fanden es in den Kappern (den Blüthenknospen von Capparis spinosa); W. Stein in den Blüthenknospen der Sophora japonica (den sogenannten chinesischen Gelbbeeren in Körnern, Waifa); A. Spiess und E. Sostmann fanden keinen Unterschied zwischen dem von Stein Melin genannten Waifagelb und dem Rutin und hoben hervor, dass das Rutin aus Waifa am leichtesten und am reichlichsten erhalten werde. Zwenger und Dronke (1861 und 1862) gaben dem Rutin die Formel $C^{50}H^{28}O^{30},4HO + HO$; bei 100° C. geht HO weg, die übrigen 4HO entweichen erst bei 150°—160° C. Nach ihnen kocht man die zerschnittene Gartenraute mit Essig aus, dampft die filtrirten Abkochungen stark ein und lässt sie längere Zeit ruhig stehen. Die durch dunkelgrünes Harz verunreinigten Krystalle reinigt man durch Umkrystallisiren aus Weingeist, Ansäuern ihrer Lösung mit Essigsäure und Zusatz von Bleizuckerlösung, welche die Reste fremder Stoffe fällt, während Rutinbleioxyd gelöst bleibt. Man entfernt durch HS das Blei, dampft das Filtrat im Wasserbade ein, kocht den Rückstand mit Wasser aus und erhält durch Krystallisation grünlichgelbe Krystalle, die durch Umkrystallisiren rein gelb werden. Aether entzieht ihnen einen anhängenden cumarinähnlichen Stoff und hinterlässt reines Rutin. Dieses ist in kaltem Wasser kaum, in siedendem Wasser leicht löslich und scheidet sich bei'm Erkalten der blassgelben, schwach adstringirend schmeckenden Lösung rasch in feinen, seideglänzenden, hellgelben Nadeln wieder aus. Die

gelbe Farbe der Lösung verschwindet auf Säurezusatz. Das Rutin löst sich leicht in siedendem Alkohol, nicht in Aether. Es reagirt neutral. Sintert bei 190° C. zusammen, schmilzt bei höherer Temperatur zur zähen, gelben Flüssigkeit und zersetzt sich dann unter Verbreitung eines Caramelgeruchs und Verflüchtigung von Quercetin. Weingeistige Rutinlösung wird durch Bleizucker orangegelb gefällt, durch Fe^2Cl^3 intensiv grün, beim Kochen rothbraun gefärbt. Reine und kohlensaure Alkalien lösen es mit gelber Farbe, die namentlich bei H^3N-gehalt der Lösung an der Luft bald braun wird. Kupferoxydkali wird durch Rutin nicht reducirt; Silbersalze erleiden durch dasselbe schon in der Kälte leicht eine Reduction.

Mit verdünnter SO^3 gekocht, zerfällt das Rutin in Quercetin und in Rutinzucker: $C^{50}H^{32}O^{34} = C^{26}H^{10}O^{12} + 2(C^{12}H^9O^9) + 4HO$. Der Letztere ist ein beinahe farbloser Syrup, der mit Hefe nicht gährt, kein Rotationsvermögen besitzt, Cu^2O^2 rasch in der Kälte zu Cu^2O reducirt und durch NO^5 zu Oxalsäure oxydirt wird, wie das Rutin selbst.

3. Robinin.

Formel = $C^{50}H^{30}O^{32} + 11HO$.

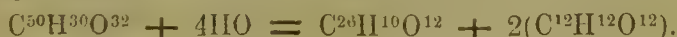
Von Zwenger und Dronke 1861 in den Blüthen von Robinia Pseudacacia entdeckt. Die frischen Akazienblüthen werden mit Wasser ausgekocht, die ausgepresste Flüssigkeit wird 6—8mal nacheinander zum Auskochen neuer Blüthenmengen benutzt, die Auszüge werden im Wasserbade zum Syrup verdampft dieser wird wiederholt mit siedendem Alkohol ausgezogen, der Alkohol von den Auszügen abdestillirt und der Rückstand zum Krystallisiren hingestellt. Die erhaltenen körnigen Krystalle werden mit kaltem Weingeist gewaschen, in siedendem Wasser gelöst, die Lösung wird zur Fällung fremder Stoffe mit etwas Bleizuckerlösung versetzt und das Filtrat durch HS von Pb befreit. Man erhält bei'm Verdunsten Krystalle von Robinin, die man nur dann als rein ansieht, wenn sie bei'm Trocknen rein strohgelb und nicht bräunlich erscheinen.

Das Robinin bildet sehr feine, schwach seideglänzende, hellgelbe Nadeln, die bei 100° C. ihr Krystallwasser verlieren, bei 190° C. zusammensintern, bei 195° C. zu gelber Flüssigkeit schmelzen und bei stärkerer Hitze unter Caramelgeruch verbrennen. Neutral. Nur wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser zu gelber, schwach adstringirend schmeckender Flüssigkeit, die auf Zusatz verdünnter Säuren farblos wird. Leicht löslich in wasserhaltigem Weingeist, unlöslich in Aether. Aetzende und kohlensaure Alkalien lösen es mit goldgelber Farbe; nur die ammoniakalische Lösung bräunt sich rasch an der Luft. Alkalisches Cu^2O^2 wird bei'm Kochen rasch reducirt, Silberlösung nur langsam und unvollständig.

Eisenchlorid färbt die weingeistige Robininlösung schmutziggrün, die wässrige dunkelbraun, mit grünlichem Schein.

Bleizucker keine Fällung; Bleiessig im Ueberschuss zugesetzt, gibt gelben Niederschlag. Concentrirte Salpetersäure erzeugt aus Robinin Oxalsäure und reichliche Mengen von Pikrinsäure.

Verdünnte HCl oder SO^3 spalten bei'm Kochen das Robinin ausserordentlich leicht in Quercetin und Robininzucker:



$$C^{50}H^{30}O^{32} + 4HO = C^{26}H^{10}O^{12} + 2(C^{12}H^{12}O^{12}).$$

Der letztere ist ein bräunlicher, nicht kystall. süsser Syrup, der schon in der Kälte Cu^2O^2 zu Cu^2O reducirt, mit Hefe nicht gährt und mit NO^5 behandelt, viel Pikrinsäure und nur Spuren von Oxalsäure liefert.

Quercetin liefernde Stoffe finden sich auch noch: in den Blättern, Blüthen und reifen Samen der Rosskastanie (Rochleder), in den Buch-

weizenblättern (Schunk), im Hopfen (R. Wagner), im Stroh und im gelben Schleimpilz, Aethalium flavum (W. Stein).

Datiscin und Datiscetin.

Datiscin = $C^{42}H^{22}O^{24}$ findet sich (nach Braconnot) in den zum Gelbfärben der Seide dienenden Blättern der Datisca cannabina und nach Stenhouse auch in deren Wurzeln. Der mit Holzgeist bereitete Auszug der Wurzeln wird destillirt, der syrupartige Rückstand in Wasser gelöst, aus dem Filtrate durch Leimlösung die vorhandene Gerbsäure gefällt und die klare Lösung zum Krystallisiren hingestellt.

Das Datiscin bildet farblose, seideglänzende Blättchen oder Nadeln von sehr bitterem Geschmack und löst sich in wässrigen Alkalien zu intensiv gelb gefärbten Flüssigkeiten. Die wässrige Lösung wird durch Bleizucker gelb, durch Fe^2Cl^3 bräunlichgrün gefällt. Verdünnte HCl und SO^3 spalten nach kurzem Sieden das Datiscin in kryst. Krümelzucker und kryst. sich abscheidendes Datiscetin $C^{30}H^{10}O^{12}$. Auch siedende Kalilauge bewirkt diese Spaltung.

Das Datiscetin, bei 100° C. = $C^{30}H^{10}O^{12}$ bildet farblose, geschmacklose, in Wasser fast unlösliche Nadeln, leicht löslich in Alkohol, Aether und alkalischen Flüssigkeiten. Es besitzt grösseres Färbevermögen als das Datiscin. Alkoholische Bleizuckerlösung gibt damit gelben Niederschlag = $2PbO,C^{30}H^8O^{10}$. Mit schmelzendem Kalihydrat liefert es Salicylsäure $C^{14}H^6O^6$, mit KO,Cr^2O^6 und HO,SO^3 destillirt salicylige Säure $C^{14}H^6O^4$ und mit NO^5 behandelt Pikrinsaure (Stenhouse).

Hlasiwetz stellte aus Quercetin ein Paradatiscetin dar (S. S. 666).

Luteolin = $C^{40}H^{14}O^{16}$ (Moldenhauer, 1856). Im Wau (Reseda luteola). Die Pflanze wird mit Alkohol ausgezogen und der Alkohol vom Auszuge abdestillirt; aus dem wässrigen Rückstande scheidet sich sehr unreines Luteolin ab. Aether entzieht dieser Abscheidung das Luteolin. Nach Verdunstung des Aethers in Alkohol gelöst, mit viel Wasser gefällt, damit gekocht und heiss filtrirt, scheidet sich bei'm Erkalten das Luteolin aus. Es bildet rein gelbe, vierseitige Nadeln, die erst bei einigen Graden über 320° C. schmelzen und theilweise sublimiren. Geruchlos, von schwach bitterlich adstringirendem Geschmack. Löslich in 37 Theilen Alkohol, 625 Theilen Aether und erst in 5000 Theilen siedenden und 14,000 Theilen kalten Wasser. Röthet schwach Lacmus. Alkalien lösen es mit tiefgelber Farbe. Fe^2Cl^3 färbt Lutcolinlösung schön grün, dann braunroth. NO^5 oxydirt es zu Oxalsäure, MnO^2 und HO,SO^3 zu Ameisensäure. Luteolin ist kein Glykosid.

Ilixanthin = $C^{34}H^{22}O^{22}$ (Moldenhauer, 1857). Findet sich reichlich in den im August gesammelten Blättern von Ilex Aquifolium, begleitet von bitterem Ilicin und von Ilexsäure. Alkohol entzieht es den Blättern, Aether nimmt das Chlorophyll aus dem Alkoholextracte hinweg und aus wässriger Lösung krystallisirt Ilixanthin in strohgelben, mikroskopischen Nadeln, die bei 198° C. zu durchsichtigen, rothen Tropfen schmelzen. Nicht sublimirbar. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser zu gelber Flüssigkeit, die durch verdünnte SO^3 ihre Farbe verliert. Alkalien färben die Lösung orange, Fe^2Cl^3 chlorophyllgrün; Bleizucker und Bleiessig geben schön gelbe Niederschläge. Ilixanthin ist kein Glykosid.

Daphnin und Daphnetin.

Daphnin = $C^{62}H^{34}O^{38}$ + 8HO (C. Zwenger, 1860). Nach Rochleder ist es isomer oder polymer mit Aesculin.

Entdeckt 1822 von C. G. Gmelin und Bär in dem Seidelbast.

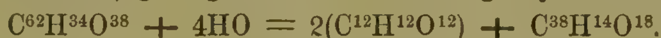
Darstellung nach Zwenger. Die aus der ersten Blüthenzeit der Pflanze stammende Rinde von Daphne Mezereum wird feinzerschnitten, mit Weingeist benetzt, im Mörser zu einer faserig-filzigen Masse zerstossen, dann mit Weingeist längere Zeit digerirt. Der abgegossene und vom Ungelösten abgepresste Auszug wird wiederholt zum Ausziehen neuen Rindenbreis benutzt, um eine gesättigte Lösung zu bekommen. Durch Destillation, zuletzt durch Abdampfen in der Schale im Wasserbade, entfernt man den Weingeist vollständig und kocht unter fleissigem Rühren den Rücksand mit Wasser aus. Der kalt filtrirte wässrige Auszug wird mit Bleizucker gefällt, das Filtrat mit überschüssigem Bleiessig gemischt, gekocht, das abgeschiedene gelbe Daphninbleioxyd mit Wasser gewaschen und unter siedendem Wasser durch HS zersetzt. Aus dem zum Syrup verdampften Filtrate scheiden sich Daphninkrystalle aus, die mit kaltem schwachen Weingeist gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt werden.

Eigenschaften. Das Daphnin krystallisirt in farblos durchsichtigen, rectangulären Prismen von Seidenglanz, ist wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser und in Weingeist, unlöslich in Aether.

Die heissgesättigte wässrige Lösung reagirt entschieden sauer, schmeckt anfangs bitter, später adstringirend. Bei 100° C. getrocknet = $C^{62}H^{34}O^{38}$. Bei 200° C. schmilzt es zu farbloser Flüssigkeit, die schwachen, aber angenehm cumarinartigen Geruch verbreitet.

Wässrige reine und kohlensaure Alkalien lösen es kalt mit goldgelber Farbe; bei'm Erwärmen an der Luft färben sich diese Lösungen durch Veränderung des Daphnins braunroth. Kalk- und Barytwasser fällen in der Hitze die Daphninlösung gelb, ebenso Bleiessig; Fe^2Cl^3 färbt dieselbe bläulich. Ammoniakalischer Silbersalpeter wird in der Wärme dadurch reducirt.

Mit verdünnter SO^3 oder HCl gekocht, liefert das Daphnin gährungsfähigen Zucker und Daphnetin $C^{38}H^{14}O^{18}$, welches bei'm Erkalten der mit Wasser verdünnten, gelb gewordenen Mischung krystallisirt.



$$C^{62}H^{34}O^{38} + 4HO = 2(C^{12}H^{12}O^{12}) + C^{38}H^{14}O^{18}.$$

Auch Emulsin und Bierhefe bewirken bei gelinder Wärme diese Spaltung.

Daphnetin = $C^{38}H^{14}O^{18}$ + 4HO, bildet feine, farblose, stark lichtbrechende, klinorhombische Prismen von sehr schwach saurer Reaction und geringem, adstringirenden Geschmack. Leicht löslich in siedendem Wasser und Weingeist, wenig in Aether. Riecht bei'm Erwärmen angenehm cumarinartig, schmilzt bei etwas über 250° C. und sublimirt bei Luftwechsel sehr leicht unzersetzt. Reine und kohlensaure Alkalien lösen es mit rothgelber Farbe, Kalk- und Barytwasser, Bleizucker und Bleiessig fällen es gelb; der Niederschlag durch Bleizucker = $4PbO,C^{38}H^{10}O^{14}$. Eisenchlorid färbt es gesättigt grün, Salpetersäure intensiv roth. Aus alkalischem Cu^2O^2 reducirt es Cu^2O, aus Silberlösung metallisches Silber. Weder Daphnin noch Daphnetin stehen in Beziehung zur Schärfe des Seidelbasts. Gmelin und Bär fanden im Seidelbast ein scharfes Hartharz und Zwenger das nach Cumarin, Weichselrinde und Zimmtöl riechende, nicht scharfe, gleich dem Aesculin blauschillernde Umbelliferon $C^{12}H^4O^4$ (siehe S. 330).

Morin und Maclurin.

Beide im Gelbholz (von Maclura tinctoria Donn = Morus tinctoria Jacq.).

Zur Gewinnung des Morins wird das geraspelte Gelbholz 2—3mal mit Wasser ausgekocht, die abgeseihte Flüssigkeit auf die Hälfte des Gewichts des angewandten Holzes eingedampft und mehre Tage stehen gelassen; der gebildete kryst. gelbe Absatz enthält Morin, Morinkalk und Maclurin. Man kocht den auf Leinen mit Wasser etwas abgespülten Absatz 2mal nacheinander mit Wasser aus und filtrirt die Abkochungen siedend; hierbei löst sich Maclurin, während Morin und Morinkalk ungelöst bleiben.

Das Ungelöste erhitzt man mit HCl-haltigem Wasser, um den Kalk auszuziehen, wäscht den Rückstand mit Wasser gut aus, löst ihn in heissem Weingeist und mischt zum heissen Filtrate $^2/_3$ Volumen heisses Wasser. In der Ruhe krystallisirt das Morin in gelben Nadeln fast vollständig heraus. Zur Entfernung bräunlicher Zersetzungsprodukte bewirkt man in der Morinlösung durch Bleizucker einen Niederschlag, zersetzt denselben in der erwärmten Flüssigkeit durch HS, filtrirt die strohgelbe Lösung von PbS ab und fällt das Morin mit Wasser, wo es fast farblos niederfällt. Alle Lösungen des Morins müssen durch kalk- und eisenfreie Filter filtrirt werden um Färbung desselben zu vermeiden.

In der vom rohen, kalkhaltigen Morin abfiltrirten wässrigen Abkochung findet sich das Maclurin und krystallisirt aus der durch Abdampfen concentrirten Lösung; auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich eine neue Menge desselben ab. Da das Maclurin durch HCl nicht zersetzt wird, so reinigt man es durch wiederholtes Umkrystallisiren aus salzsaurem Wasser. Man presst die frischen Krystalle zwischen Papier stark aus, um färbende Stoffe zu entfernen und das Maclurin in farblosen Krystallen zu erhalten. Auch durch Auflösen der Krystalle in heissem Wasser, Zusatz von etwas Essigsäure und Bleizucker und Einleiten von HS bewirkt man durch das PbS eine Entfärbung.

Die Trennung des Maclurins von Morin beruht also auf der verschiedenen Löslichkeit beider in heissem Wasser, worin sich das Maclurin reichlich, das Morin nur spurenweise löst.

Eigenschaften des Morins nach Hlasiwetz und Pfaundler. Das lufttrockene Morin = $C^{24}H^8O^{10},2HO + HO$ bildet glänzende, fast farblose Nadeln. Bei 100° C. getrocknet = $C^{24}H^8O^{10},2HO$; bei 120° bis 200° C. getrocknet = $C^{24}H^8O^{10},HO$, bei 250° bis 298° C. = $2(C^{24}H^8O^{10}) + HO$. Das bei 300° C. schwierig sublimirende Morin bildet gelbliche Krystalle, deren Formel wahrscheinlich = $C^{24}H^8O^{10}$ ist (Morinanhydrid). Bei 298° C. verliert das lufttrockene Morin höchstens 10 Procent Wasser.

Das **Morin** ist fast unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in siedendem Wasser, leichtlöslich in Alkohol, in Essigsäure, weniger leicht in Aether, unlöslich in C^2S^4; Alkalien und alkalisch reagirende Salze lösen es schnell mit tiefgelber Farbe und Säuren fällen daraus unverändertes Morin. Noch eine sehr verdünnte alkalische Morinlösung reducirt aus Cu^2O^2 das Cu^2O; eine ammoniakalische Morinlösung aus AgO,NO^5 schon in der Kälte metallisches Silber. Eisenchlorid färbt alkoholische Morinlösung tief olivengrün.

Morinkali = $KO,C^{24}H^9O^{11}$ bildet gelbe Nadeln, leicht löslich in Wasser.

Morinkalk = $CaO,C^{24}H^9O^{11}$ ist ein gelber Niederschlag.

Die gelben Niederschläge des Morinbleioxyds enthalten 44,3 bis 45,8 Procent PbO.

Morinammoniak = $2H^4NO,C^{24}H^6O^8$ ist eine intensiv gelbe Verbindung.

Durch Natriumamalgam bei bleibender alkalischer Reaction wird Morin in Phloroglycin übergeführt: $C^{24}H^{10}O^{12} + 2H = 2(C^{12}H^6O^6)$.

Ebenso durch Natriumamalgam bei bleibender saurer Reaction durch öfteren Zusatz von etwas Salzsäure; unterbricht man aber die Einwirkung des Natriums ehe sie vollständig stattgefunden, nämlich in dem Momente, wo die Flüssigkeit eine intensive Purpurfarbe angenommen hat, so ist das Morin

in Isomorin = $C^{24}H^{8}O^{10},2HO$ umgewandelt. Dieses bildet glänzend purpurrothe Prismen, deren alkoholische Lösung gelbe Farbe mit grünem Reflex (Dichroismus wie Uranoxydglas) zeigt. Bei'm Erwärmen der Lösung, oder bei längerem Stehen in der Kälte geht das Isomorin wieder in Morin zurück. Auch bei Einwirkung von concentrirter HO,SO^{3} und Zink entstehen aus Morin Isomorin und Phloroglycin. Mit Kalihydrat geschmolzen, liefert Morin neben Phloroglycin zuweilen etwas Oxalsäure. Unter den Destillationsprodukten des Morins ist ebenfalls Phloroglycin nachweisbar. Das Morin verhält sich sonach wie ein Aldehyd.

Das **Maclurin**, bei 100° C. getrocknet = $C^{26}H^{10}O^{12}$ + 2HO oder 3HO; bei 130° bis 140° C. = $C^{26}H^{10}O^{12}$. In reinster Form farblose Krystalle. Mit Aetzkalilösung erhitzt, zerfällt es in Phloroglycin und Protocatechusäure. $C^{26}H^{10}O^{12} + 2HO = C^{12}H^{6}O^{6} + C^{14}H^{6}O^{8}$. Es kann sonach als protocatechusaures Phloroglycin = $C^{12}H^{5}O^{5},C^{14}H^{5}O^{7}$ betrachtet werden. Es reagirt neutral und verdient deshalb nicht den Namen Moringerbsäure, den man ihm früher gegeben hat.

Kocht man eine nicht zu concentrirte Lösung des Maclurins mit verdünnter SO^{3} und Zink, so liefert es Phloroglycin und Machromin = $C^{28}H^{10}O^{10}$.

Letzteres kann man sich aus der Protocatechusäure entstanden denken, nach der Gleichung:



$$2(C^{14}H^{6}O^{8}) + 4H = 6HO + C^{28}H^{10}O^{10}.$$

Das **Machromin** = $C^{28}H^{10}O^{10}$ + 6HO (lufttrocken); $C^{28}H^{10}O^{10}$ (bei 100° bis 130° C getrocknet), bildet flimmernde, farblose Nädelchen, die sich im Lichte, an der Luft, sowie bei'm Trocknen in der Wärme rasch dunkelblau färben. Schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die an der Luft tief veilchenblau gewordene, kochend bereitete, wässrige Lösung gibt auf Zusatz von HCl einen amorphen, indigblauen Niederschlag.

Eisenchlorid färbt die sehr verdünnte weingeistige Lösung des Machromins violettroth, zuletzt königsblau. Der erzeugte, in Alkohol lösliche, dunkelindigblaue Körper = $C^{28}H^{8}O^{10}$ wird durch nascirenden Wasserstoff wieder entfärbt und in Machromin $C^{28}H^{10}O^{10}$ zurückverwandelt. Concentrirte HO,SO^{3} löst das Machromin mit orangerother, dann gelber Farbe, die bei'm Erwärmen smaragdgrün, bei'm Verdünnen mit Wasser und Sättigen mit Alkali violett wird.

Bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Maclurin und bleibender alkalischer Reaction entsteht neben Phloroglycin ein amorpher, in Wasser, Weingeist und Aether löslicher, durch Bleizucker fällbarer Körper = $C^{28}H^{12}O^{10}$, der mit $Fe^{2}Cl^{3}$ sich grasgrün, nach Zusatz von NaO,CO^{2} roth färbt und bei trockner Destillation Brenzcatechin liefert (Hlasiwetz und Pfaundler, Juni 1864).

Saflorgelb und Saflorroth (oder Carthamin).

Die von ihrer Gesammthülle befreiten Blümchen des Färbersaflors (Carthamus tinctorius) enthalten nach Schlieper (Annal. Chem. Pharm. 58, 357) Saflorgelb = $C^{16}H^{10}O^{10}$ (amorph, dunkelbraungelb, von saurer Reaction und bitterem Geschmack, leicht löslich in Wasser und Weingeist, an der Luft rasch zu braunem Extract sich verändernd; gibt mit Bleiessig einen gelben Niederschlag = $3PbO,C^{16}H^{10}O^{10}$) und Saflorroth oder Carthamin = $C^{28}H^{16}O^{14}$, ein herrlich rothes, metallisch grün schimmerndes, neutrales, amorphes Pulver, in warmem Alkohol mit schönster Purpurfarbe löslich, unlöslich in Aether, kaum löslich in Wasser. Die gelbrothen alkalischen Lösungen des Carthamins verändern sich bei'm Stehen an der Luft rasch durch Sauerstoffabsorption.

Paracarthamin. So nennt W. Stein einen rothen, durch Alkalien grün werdenden Farbstoff, der sich bilde, wenn Rutin (aus Waifa) vergl. S. 666 mit Natriumamalgam behandelt werde. Stein erhielt aus Kork, aus der rothen Rinde von Cornus sanguinea, aus der jungen Rinde der Kugelakazie, des Brombeerstrauchs, den rothen Ausläufern der Euphorbia Cyparissias, aus Weidenholz etc. analoge Farbsubstanzen.

Crocin und Crocetin.

Der durch Aether von seinem fetten Oele befreite Safran wird mit Wasser ausgekocht, die Abkochung mit Bleiessig gefällt, der ausgewaschene Niederschlag unter Wasser durch HS zersetzt, das unlösliche Gemenge aus PbS und Crocin abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, mit Weingeist ausgekocht, der filtrirte Auszug eingedunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Lösung eingetrocknet; es hinterbleibt das Crocin als geruchloses, morgenrothes Pulver, welches durch concentrirte SO^3 dunkelblau wird (Quadrat).

Rochleder und L. Mayer schieden aus den Früchten der Gardenia grandiflora (den sogenannten chinesischen Gelbschoten) ebenfalls Crocin ab, dessen Formel sie = $C^{58}H^{42}O^{30}$ fanden.

Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, zerfällt es in Crocetin $C^{34}H^{23}O^{11}$ und Zucker. $C^{58}H^{42}O^{30} + 5HO = 2C^{12}H^{12}O^{12} + C^{34}H^{23}O^{11}$.

Das Crocetin ist ein in Wasser schwer lösliches, dunkelrothes Pulver, welches durch concentrirte SO^4 blau wird. Licht bleicht den Safranfarbstoff rasch.

Nach Braconnot färben sich die rothen Farbstoffe des Kürbises, der Spargelbeeren und der Beeren von Solanum Dulcamara durch HO,SO^3 ebenfalls blau.

Orleanfarbstoffe.

Unter dem Namen Orlean kommt das aus dem zinnoberrothen, klebrigen Samenbrei der Bixa orellana durch Schlämmen mit Wasser abgeschiedene Farbstoffgemenge als steiffer Teig oder zu Kuchen geformt in den Handel. Chevreul fand im Orlean einen gelben und einen rothen Farbstoff. Der gelbe, das Orellin, ist löslicher in Wasser und Weingeist, als der rothe, das Bixin, welches sich kaum in Wasser, aber in Alkohol und Aether löst und durch HO,SO^3 blau gefärbt wird. Nach Bolley und Piccard ist das Bixin noch ein gemengter Körper und kann in eine krystallinische fette Säure und einen blutrothen, amorphen Farbstoff, der noch bei 100° C. fest ist, zerlegt werden. Dieser reine Orleanfarbstoff löst sich leicht in heissem Weingeist zu schön rother, verdünnt gelber Flüssigkeit, die mit Bleizucker einen rothen Niederschlag gibt. Formel fehlt zur Zeit noch.

Rhamnusfarbstoffe.

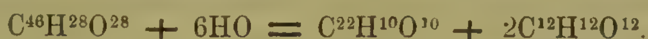
Die in der Färberei benutzten Gelbbeeren sind die unreif getrockneten Steinfrüchte verschiedener Rhamnusarten; die sogenannten Graines d'Avignon stammen von Rhamnus infectoria, die sogenannten Graines d'Adrianople, de Morée et de Perse von Rhamnus amygdalina, oleoides und saxatilis.

Chevreul fand in den Gelbbeeren eine intensiv bitter schmeckende Substanz, sowie einen rothen, leicht braunwerdenden und einen gelben, flüchtigen Farbstoff. Kane schied aus den hellergrünen, persischen Gelbbeeren das im Aether lösliche neutrale Chrysorhamnin = $C^{46}H^{22}O^{22}$

(bei 160° C. getrocknet), welches goldgelbe Nadeln bildete und aus den dunklen persischen Gelbbeeren das amorphe dunkelolivengrüne Xanthorhamnin $2HO,C^{46}H^{22}O^{26}$, löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether. Bei'm Kochen einer wässrigen Lösung des Chrysorhamnins bildete sich Xanthorhamnin.

Aus den Gelbbeeren von Rhamnus tinctoria konnte J. Gellatly durch Aether nur etwas grünes Harz extrahiren; an Alkohol gaben sie aber das krystallisirbare Xanthorhamnin ab, dessen Formel $= C^{46}H^{28}O^{28} + 10HO$. Dieses bildet seideglänzende, gelbe Nadeln, leicht löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether, ohne Geschmack. Zersetzt sich schon bei'm Verdampfen seiner wässrigen Lösung. Gibt mit Bleioxyd die gelbe, unlösliche Verbindung $2PbO,C^{46}H^{28}O^{28}$.

Mit verdünnter SO^3 gekocht, liefert es das gelbe, pulvrige Rhamnetin $C^{22}H^{10}O^{10}$ und Krümelzucker.



$$C^{46}H^{28}O^{28} + 6HO = C^{22}H^{10}O^{10} + 2C^{12}H^{12}O^{12}.$$

Nach Bolley geben die Gelbbeeren an Aether etwas Quercetin ab.

Die unreifen Früchte von Rhamnus cathartica enthalten nach Fleury einen blassgelben, krystall. Farbstoff (Rhamnin), von eigenthümlichem Geschmack, unlöslich in Aether, löslich in Weingeist, schwer löslich in heissem Wasser. Kali löst ihn zu safrangelber, süssschmeckender Flüssigkeit. Analyse fehlt.

Der Saft der unreifen Früchte (Baccae Spinae cervinae) wird durch Alkalien grün. Mit Alaun vermischt und eingedampft gibt er das Saftgrün (Succus viridis) des Handels.

Die schwärzlichvioletten reifen Früchte sollen nach Binswanger, Hubert und Winkler das gelbliche, bitter-kratzendschmeckende Rhamnocathartin enthalten; Analysen desselben fehlen.

Die Faulbaumrinde (Rhamnus Frangula) enthält nach L. A. Buchner (1853) das geschmacklose, sublimirbare, gelbe, krystallinische Rhamnoxanthin, welches durch Alkalien sowohl, als durch HO,SO^3 mit purpurrother Farbe gelöst wird. Phipson zog dasselbe mit C^2S^4 aus; er fand, dass es HO,SO^3 erst smaragdgrün, dann purpurroth färbe; Wasser stelle die gelbe Farbe wieder her. A. Casselmann nannte das Rhamnoxanthin Frangulin und ermittelte für dasselbe die Formel $C^{12}H^6O^6$. Das Frangulin ist ein citronengelbes, aus quadratischen Täfelchen bestehendes Pulver, ohne Geruch und Geschmack. Schmilzt bei 249° C. und sublimirt in zarten goldgelben Nadeln. Im Wasser beinahe unlöslich, löslich in 160 Theilen warmen 80grädigem Weingeist, kaum löslich in siedendem Aether. In kalter HO,SO^3 mit rubinrother, in Alkalien mit purpurrother Farbe löslich.

Rauchende Salpetersäure bildet daraus Oxalsäure und Nitrofrangulinsäure $HO,C^{40}H^{10}(NO^4)^6O^{16}$, letztere in goldgelben Nadeln. Krystallisirende Metallsalze fällen das Frangulin nicht, dagegen die meisten Metalloxydhydrate, welche damit zum Theil schön gefärbte Lacke bilden (Casselmann 1857).

Chrysophansäure.

Syn.: Rheïn, Rheumin, Rheïnsäure, Rhabarbergelb, Rhabarberin, Rhaponticin Rumicin, Lapathin, Parietin, Parietinsäure etc.

Formel $= C^{20}H^8O^6$ (Rochleder und Heldt). Aeq. $= 176$.

Geschichtliches und Vorkommen. Von den genannten Chemikern 1843 in Parmelia parietina Ach. entdeckt. Schlossberger und Döp-

ping fanden sie dann (1844) in der Rhabarber; Thann (1858) in Rad. Lapathi acuti, von Rumex obtusifolius, sowie in der Wurzel von Rumex Patientia und H. Grothe 1861 in den Wurzeln von Rumex acutus, maritimus, palustris, Hydrolapathum und in Rheum pyramidale. Ueber die chemischen Bestandtheile der Rhabarber vergleiche H. Ludwig (Arch. Pharm. 1864).

Chinesische und moskowitische Rhabarber enthalten nach Schlossberger und Döpping neben der Chrysophansäure ein gelbes amorphes Harz (Erythroretin), ein gelbbraunes Harz (Phaeoretin) und ein schwarzbraunes Harz (Aporetin), nach Warren de la Rue und Hugo Müller ein durch Benzol ausziehbares, krystallinisches, rothes Harz (das Emodin $C^{40}H^{15}O^{13}$), und nach verschiedenen Chemikern einen noch nicht untersuchten Riechstoff, einen noch nicht isolirten Bitterstoff, Gerbstoff und Gallussäure, gährungsfähigen unkrystallisirbaren Zucker, Stärkemehl, Pectinsubstanzen, oxalsauren Kalk, Cellulose und in der Asche PO^5, CaO, KO, MgO und Fe^2O^3.

Abscheidung aus Parmelia parietina nach Rochleder. Man zieht die Flechte mit sehr schwachem Weingeist aus, dem etwas KO,HO zugefügt worden ist, leitet durch den abgepressten und filtrirten Auszug CO^2-gas, sammelt den Niederschlag, löst ihn in 50procentigem KO,HO-haltigen Weingeist und fällt die filtrirte Lösung durch Essigsäure. Der Niederschlag wird in siedendem Weingeist gelöst, die heiss filtrirte Lösung mit Wasser vermischt und die abgeschiedene, gelbflockige Chrysophansäure aus Alkohol umkrystallisirt.

Aus der Rhabarber nach Schlossberger. Das Rhabarberpulver wird mit 80grädigem Weingeist ausgezogen, der Weingeist abdestillirt, das Extract in möglichst wenig 80grädigen Weingeist aufgenommen und die Lösung mit Aether ausgefällt. Die ätherisch-alkoholische Lösung gibt bei'm Verdunsten warzige Körner von Chrysophansäure.

Eigenschaften der Chrysophansäure. Goldgelbe, glänzende Nadeln (nach Grothe sechsseitige Säulen), geruchlos und beinahe geschmacklos, kaum löslich in Wasser, löslich in 1125 Theilen kalten und 224 Theilen siedenden Alkohol, auch in Aether, Benzol und Eisessig. Verwittern an der Luft allmälig zu weissgelbem Pulver; dieses schmilzt bei 156° bis 162° C. und sublimirt bei stärkerer Hitze theilweise unzersetzt. Mit Alkalien gibt sie tiefrothe Lösungen, welche bei'm Eindunsten violett werden. Der Farbstoff der Rhabarber geht unverändert oder wenig modificirt in den Harn über (Wöhler).

Farbstoffe der Färberröthe.

Zur Krappfärberei dienen die Wurzeln von Rubia tinctorum, peregrina, cordifolia und Mungista (darin das Mungistin $C^{16}H^6O^6$). Die Levante, besonders Smyrna und Cypern liefern ungemahlene Krappwurzeln (Alizari oder Lizari), Frankreich (Avignon, Paludkrapp; Elsass), Holland, Rheinpfalz und Schlesien liefern gemahlenen Krapp. Der Hauptfarbstoff des Krapps, das Alizarin, entsteht aus einem Bitterstoffe, dem Rubian.

Darstellung des Rubians nach Schunk. Frische Krappwurzel wird mit Wasser ausgekocht, der heiss colirten Abkochung für jedes Pfund genommenen Krapps 1 Unze Knochenkohle zugefügt, diese nach gutem Umrühren auf einem Filter gesammelt und hier mit kaltem Wasser gewaschen, bis eine Probe der Waschflüssigkeit mit HCl sich nicht mehr grün färbt. An

siedenden Weingeist gibt die Kohle das Rubian ab; das nach der Verdampfung des Weingeists bleibende rohe Rubian wird noch einigemale mit Wasser und Knochenkohle behandelt, die schon zu derselben Operation gedient hatte. Dieselbe nimmt nur das Rubian auf und lässt die Beimengungen im Wasser zurück.

Durch siedenden Weingeist entzieht man der Kohle das Rubian, mischt das weingeistige Extract mit Wasser, fällt mit Bleizucker, das Filtrat mit Bleiessig und zerlegt den durch letzteren bewirkten Niederschlag unter Weingeist durch HS; bei'm Verdunsten des Filtrats bleibt reines Rubian, aus 1 Centner Krapp gegen 1 Kilogramm betragend.

Eigenschaften des Rubians. Dunkelgelbe, amorphe, glänzende, dem arabischen Gummi ähnliche Masse, brüchig, nicht zerfliesslich, leicht löslich in Wasser, weniger leicht in Alkohol. Von intensiv bitterem Geschmack. Unlöslich in Aether. Auf 130° C. erhitzt, beginnt es sich zu zersetzen und gibt bei stärkerer Hitze orangefarbene, alizarinhaltige Dämpfe. Auch das bestgereinigte Rubian lässt noch gegen 6 Procent CaO,CO^2 als Asche bei'm Verbrennen. Der getrocknete Bleiessigniederschlag $= 6PbO,C^{56}H^{34}O^{30}$.

Bei Einwirkung von Alkalien auf Rubian entstehen unter Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft Rubiansäure $C^{52}H^{29}O^{27}$, Rubihydran $C^{56}H^{39}O^{35}$, Rubidehydran $C^{56}H^{32}O^{28}$, Rubiadin $C^{32}H^{12}O^{8}$, geringe Mengen von Zucker und Essigsäure.

Mit verdünnter SO^3 oder HCl gekocht, liefert das Rubian orangefarbene Flocken, bestehend aus Alizarin $C^{14}H^{5}O^{4},3HO$, Rubiretin $C^{14}H^{6}O^{4}$, Verantin $C^{14}H^{5}O^{5}$ und Rubianin $C^{32}H^{19}O^{15}$; in Lösung findet sich Zucker.

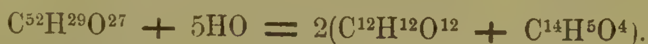
Mit Krappferment (Erythrozym) in Berührung, zerlegt sich das Rubian in wässriger Lösung unter Verlust seines bitteren Geschmacks und Bildung einer braunen Gallerte in Pectinsäure, Zucker, Alizarin, Verantin, Rubiretin, Rubiafin $C^{32}H^{13}O^{9}$, Rubiagin $C^{32}H^{14}O^{10}$ und Rubiadipin $C^{30}H^{24}O^{5}$.

Unter diesen Spaltungsprodukten ist die Rubiansäure $C^{52}H^{29}O^{27}$ das wichtigste. Sie bildet sich nach der Gleichung:



$$C^{56}H^{34}O^{30} + 2O = C^{4}H^{4}O^{4} + HO + C^{52}H^{29}O^{27}.$$

Die Rubiansäure krystallisirt in seideglänzenden, citronengelben Nadeln, deren wässrige Lösung Lacmus röthet und schwach bitter schmeckt. Mit verdünnter SO^3 oder HCl erhitzt, zerfällt sie in Zucker und Alizarin, welches sich als dunkelgelbe Flocken abscheidet.



$$C^{52}H^{29}O^{27} + 5HO = 2(C^{12}H^{12}O^{12} + C^{14}H^{5}O^{4}).$$

Schunk erklärt seine Rubiansäure für identisch mit Rochleder's Ruberythrinsäure, welche aber die Formel $C^{72}H^{40}O^{40}$ besitzt.

Darstellung der Ruberythrinsäure nach Rochleder. Man kocht orientalischen Krapp mit Wasser aus, fällt das rothgelbe Decoct mit Bleizucker und die von dem entstandenen violetten Niederschlage (PbO mit Alizarin, Purpurin, Spuren von Ruberythrinsäure, Rubichlorsäure, Citronensäure, Fett, SO^3 und PO^5) abfiltrirte gelbe Flüssigkeit mit Bleiessig, wobei man einen Ueberschuss des letzteren vermeidet, weil hierdurch der entstandene Niederschlag von rubichlorsaurem und ruberythrinsaurem Bleioxyd (mit Spuren von PO^5 und wenig Citronensäure) wieder aufgelöst würde. Der gewaschene Niederschlag wird unter reinem Wasser mit HS behandelt; dabei gehen die beigemengten Säuren in wässrige Lösung, während das gebildete Schwefelblei die Ruberythrinsäure mechanisch zurückhält. Das gesammelte und mit kaltem Wasser ausgewaschene, schwarze Gemenge gibt an siedenden Weingeist die Ruberythrinsäure ab. Man concentrirt den Auszug im Wasserbade, fügt Wasser hinzu, darauf Barytwasser, wo-

durch ruberythrinsaurer Baryt in dunkelkirschrothen Flocken abgeschieden wird; diese werden gesammelt, gewaschen, in verdünnter Essigsäure gelöst und in der mit Ammoniak nicht ganz neutralisirten Lösung mit Bleiessig zerlegt, wodurch zinnoberrothes, ruberythrinsaures Bleioxyd abgeschieden wird. Dieses wird mit weingeisthaltigem Wasser gewaschen, in Weingeist vertheilt, durch HS-gas zerlegt und die Lösung der Ruberythrinsäure siedend von dem PbS abfiltrirt. Aus dem goldgelben Filtrate scheiden sich bei'm Erkalten hellgelbe Krystalle von Ruberythrinsäure ab, die man durch Auspressen und Umkrystallisiren aus möglichst wenig siedenden Wasser reinigt.

Die vom Bleiessigniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit ist noch gelb gefärbt; sie gibt mit ammoniakalischem Bleiessig einen zuerst rosenrothen, dann fast weissen Niederschlag, welcher Krümelzucker, Rubichlorsäure, wenig Ruberythrinsäure und etwas Essigsäure an PbO gebunden enthält.

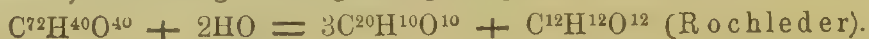
Die mit kochendem Wasser erschöpfte Krappwurzel enthält noch ziemlich viel, nur theilweise durch Alkohol ausziehbaren Farbstoff.

An siedende Kalilauge gibt sie viel Pectinsäure und etwas Alizarin ab; dessen letzte Antheile ihr erst durch siedenden, SO^3-haltigen Weingeist entzogen werden.

Wird der aus dem wässrigen Krappdecoct durch Bleizucker erhaltene Niederschlag unter Wasser durch HS zersetzt, so bleiben Alizarin, Purpurin und Spuren von Fett bei dem gebildeten PbS und lassen sich dem mit Wasser gewaschenen, schwarzen Gemenge durch kochenden Weingeist entziehen. Auf Wasserzusatz fällt das Alizarin in gelben Gallertflocken nieder; kalter Aether entzieht denselben das Fett, heisser Aether löst das Alizarin und lässt es bei'm Erkalten in orangefarbenen Blättchen fallen (Rochleder).

Eigenschaften der Ruberythrinsäure. Sie bildet seideglänzende, gelbe Prismen, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich. Im Vacuum getrocknet $= C^{72}H^{40}O^{40}$. Mit wässrigen Alkalien gibt sie eine blutrothe Lösung, die bei'm Kochen plötzlich die Farbe einer alkalischen Alizarinlösung annimmt.

Die wässrige Lösung gibt, mit Alaun und Ammoniak vermischt, einen schön zinnoberrothen Niederschlag; mit Fe^2Cl^3 ein dunkelbraunrothes Gemisch und mit Bleiessig einen Niederschlag $= 10PbO,C^{72}H^{37}O^{37}$. Die mit Salzsäure vermischte, blassgelbe, klare, wässrige Lösung der Ruberythrinsäure wird bei'm Erhitzen zum Sieden gallertartig in Folge einer Abscheidung von Alizarin $C^{20}H^{10}O^{10}$, welches sich bald zu gelben Flocken zusammenzieht; in Lösung bleibt gährungsfähiger Zucker.



$$C^{72}H^{40}O^{40} + 2HO = 3C^{20}H^{10}O^{10} + C^{12}H^{12}O^{12}$$ (Rochleder).

Alizarin.

Syn.: Krapproth (Runge), matière colorante rouge de la garance (Gaultier de Claubry und Persoz), Lizarinsäure (Debus), erster Krappfarbstoff (Strecker).

Formel $= C^{20}H^6O^6 + 4HO$ (Strecker).

Entdeckt von Colin und Robiquet.

Darstellung nach Strecker und Wolff. Avignon Krapp wird mit siedendem Wasser erschöpft und die Abkochung mit verdünnter SO^3 gefällt, der ausgewaschene, noch feuchte Niederschlag mit einer gesättigten Lösung von Thonerdehydrat in Salzsäure vermischt und gekocht, wobei

die rothen Farbstoffe in Lösung gehen, während dunkelbraune Stoffe zurückbleiben. Auf Zusatz von wenig HCl zur filtrirten Lösung scheiden sich feuerrothe, kryst. Flocken von Alizarin, Purpurin und Harz ab; diese werden in Alkohol, oder in verdünntem H^3N gelöst und mit frischgefälltem Thonerdehydrat behandelt, welches sich mit den Farbstoffen verbindet. Mit kohlensaurer Natronlösung gekocht, wird Purpurin mit tiefrother Farbe daraus gelöst, während harzhaltige Alizarinthonerde ungelöst bleibt; durch Aether entfernt man daraus das Harz, zerlegt sie durch HCl und reinigt das abgeschiedene Alizarin durch Umkrystallisiren aus Alkohol. So erhält man 1 Theil Alizarin aus 1000 Theilen Krapp.

Garancin und Garanceux sind Farbmaterialien, die durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Krapp erzeugt werden; sie enthalten Alizarin und Purpurin. Das Colorin von Laugier und Thomas wird durch Ausziehen des durch HO,SO^3 verkohlten Krapps mit Alkohol dargestellt; es ist ein ocherfarbiges Pulver, welches alle Farben des Krapps erzeugt.

Andere Methoden der Alizaringewinnung siehe in Liebig, Poggend., Wöhler's Handwörterbuch der Chemie Bd. IV. S. 593.

Eigenschaften. Das wasserhaltige Alizarin = $C^{20}H^6O^6 + 4HO$ krystallisirt in, dem Musivgolde gleichenden, bräunlichgelben Prismen. Bei 100° C. wird das Alizarin unter Verlust von 4HO roth und sublimirt bei 215° bis 225° C. in orangerothen Nadeln unverändert. Von Wasser wird es schwierig benetzt. In siedendem Wasser löst es sich mit tiefgelber Farbe, ebenso in Alkohol, Aether, C^2S^4, ätherischen und fetten Oelen. Leicht löslich in Kali- und Natronlauge; diese Lösungen erscheinen im durchfallenden Lichte tief purpurroth, im reflectirten Lichte rein blau und bei grosser Verdünnung gleichförmig violett. In Ammoniak und kohlensauren Alkalien löst es sich mit einer der Orseille ähnlichen Nüance ohne den blauen Schein auf der Oberfläche. In Alaunlösung ist das Alizarin unlöslich. In concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe löslich, daraus durch Wasser unverändert fällbar.

Alizarin-Kali und -Natron sind purpurne Flocken, unlöslich in kalten concentrirten Salzlösungen, löslich in Wasser und Weingeist.

Ammoniakalische Alizarinlösung gibt mit BaCl einen blauen Niederschlag; ebenso eine alkoholische Alizarinlösung mit Kalkwasser.

Die Lösung des Alizarins in alkalischer Lauge gibt mit Alaun einen schön rothen Niederschlag, Krapplack.

Essigsaures Bleioxyd fällt aus ammoniakalischer Alizarinlösung purpurrothe Flocken.

Mit Thonerde gebeiztes Zeug wird durch Alizarin tiefroth, mit Fe^2O^3 gebeiztes violett gefärbt; auf der mit Alaun und Oel gebeizten Baumwolle erzeugt Alizarin das Türkischroth.

Mit Salpetersäure oxydirt, liefert das Alizarin (ebenso auch das Purpurin) Oxalsäure und Phtalsäure $2HO,C^{16}H^4O^6$.

Die aus Naphtalin durch Chlor erzeugbare Chlornaphtalinsäure $C^{20}H^5ClO^6$ kann nach Strecker als gechlortes Alizarin angesehen werden; sie bildet gelbe Krystalle und liefert gelbe und rothe Salze.

Purpurin.

Syn.: Krapppurpur (Runge), matière colorante rose (Persoz und Gaultier de Claubry), Oxylizarinsäure (Debus), zweiter rother Farbstoff des Krapps (Strecker).

Formel = $C^{18}H^{6}O^{6} + HO$.

Darstellung. Krapp wird mit Wasser angerührt, mit Bierhefe versetzt und an einem warmen Orte gähren gelassen; dabei verschwindet alles Alizarin und es tritt Purpurin an dessen Stelle. Nach beendigter Gährung wäscht man das Ungelöste mit Wasser, kocht es mit einer concentrirten Alaunlösung und vermischt die filtrirte Abkochung mit verdünnter Schwefelsäure. Das niederfallende Purpurin wird durch Auskochen mit verdünnter HCl und Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether gereinigt (Strecker und Wolff).
Auch in dem längere Zeit aufbewahrten Krapp findet sich neben Alizarin mehr oder weniger Purpurin, welches wohl durch einen Gährungsprocess darin sich bildet.

Eigenschaften. Das Purpurin krystallisirt in weichen, orangefarbenen Nadeln, die bei 100° C. 1 Aequivalent HO verlieren und roth werden; bei höherer Temperatur sublimirt das Purpurin unverändert. In kaltem, leichter in heissem Wasser, in Alkohol und Aether mit rother Farbe löslich. Von Alizarin unterscheidet es sich dadurch, dass es in kochender Alaunlösung leicht mit rother Farbe löslich ist, und dass seine alkalischen Lösungen johannisbeerroth (nicht violett wie Alizarinlösung) gefärbt erscheinen.
Mit CaO und BaO gibt es purpurrothe Niederschläge.
Gebeiztem Zeug ertheilt es ähnliche Farben wie Alizarin.
Mit NO^{5} oxydirt gibt es ebenfalls Phtalsäure und Oxalsäure.
Bei dem Färben mit Krapp wird das gebeitzte Zeug langsam mit Wasser erwärmt, in welchem die Krappwurzel vertheilt ist und zuletzt zum Sieden erhitzt. Hierbei entsteht durch Einwirkung des Erythrozyms (des Krappferments) auf das Rubian und die Rubiansäure (Ruberythrinsäure) Alizarin, welches in der siedenden Flüssigkeit gelöst und von der gebeizten Faser aufgenommen wird. Da nur der 2 bis 3 Jahre aufbewahrte und nicht der frische Krapp zum Färben benutzt wird, so hat sich während der Aufbewahrung schon eine gewisse Menge von Alizarin und Purpurin gebildet, welche direct auf dem gebeizten Zeuge haften.

Ueber die Prüfung des käuflichen Krapps siehe Archiv. d. Pharmac. 106, 274. Ueber das Munjistin im ostindischen Krapp, Munject (von Rubia Munjista siehe Stenhouse, Annal. Chem. Pharm. 1864. Bd. 130, S. 325.
Die Krappfarbstoffe bilden mit dem Frangulin eine homologe Reihe: Frangulin = $C^{12}H^{6}O^{6}$, Mungistin = $C^{16}H^{6}O^{6}$, Purpurin = $C^{18}H^{6}O^{6}$, Alizarin = $C^{20}H^{6}O^{6}$. Das im Krapp noch vorkommende Rubiacin = $C^{32}H^{11}O^{10}$ bildet citronengelbe Krystalle und wirkt nur schwach färbend.

Carotin und Hydrocarotin.

Der rothe Farbstoff in den Möhren (den Wurzeln der cultivirten Daucus Carota), das Carotin wurde 1832 von H. Wackenroder entdeckt, 1847 von Zeise und 1861 von Aug. Husemann untersucht, der dafür die Formel $C^{36}H^{24}O^{2}$ ermittelte. Bödeker und Husemann fanden das Hydrocarotin, den farblosen Begleiter des Carotins und A. Husemann stellte für dasselbe die Formel $C^{36}H^{30}O^{2}$ auf.

Abscheidung. Sie stützt sich auf die Löslichkeit des Carotins in C^2S^4 und des Hydrocarotins in siedendem 80procentigen Weingeist. Das Nähere siehe Annal. Chem. Pharm. 1861, Bd. 117, S. 200.

Das **Carotin** erscheint in quadratischen Krystallen, die in der Flüssigkeit bei auffallendem Lichte prächtig goldgrün glänzen, wie die Flügeldecken der Canthariden. Zuweilen erhält man rubinrothe Kryställchen, denen der Goldglanz abgeht. Lufttrocken rothbraun, sammetglänzend. Bei 100° C. getrocknet, geht das dunklere Braunroth in ein lebhafteres Roth über und gleicht das Carotin dann dem auf nassen Wege reducirten metallischen Kupfer.

Riecht, besonders bei'm Erwärmen, wie florentinische Veilchenwurzel. Löst sich in C^2S^4, Benzin, ätherischen und fetten Oelen mit dunkelrother Farbe, schwierig in Aether, Alkohol und Chloroform, nicht in Wasser.

Spec. Gew. etwas höher als das des Wassers.

Durch das Sonnenlicht wird das Carotin gebleicht; es ist dann leicht löslich geworden in Alkohol und Aether und schwer löslich in C^2S^4 und Benzin. Anhaltend auf 150° C. erhitzt, verliert das Carotin gegen 10 Procent am Gewicht, büsst seinen Geruch ein, wird schmutzig braunroth und gleicht hinsichtlich der Löslichkeit dem gebleichten Carotin.

Das Carotin erweicht bei 125° C. und schmilzt bei 167°,8 C. zu dunkelrother Flüssigkeit; in stärkerer Hitze verkohlt es. Bei'm Verdunsten seiner Lösung in C^2S^4 bildet das Carotin schneeweisse Nadeln eines Hydrats, das bei gewöhnlicher Temperatur sich wieder zersetzt. Trocknes Carotin behält auch bei — 10° C. seine rothe Farbe.

Fe^2Cl^3 färbt das alkoholische Carotin dunkler, in's Grünliche.

Concentrirte Schwefelsäure färbt das Carotin sofort prachtvoll purpurblau und löst es mit derselben Farbe; Wasser scheidet daraus dunkelgrüne Flocken von amorphem Carotin ab. Das durch Sonnenlicht gebleichte, das durch Erhitzung braunroth gewordene und eine gelbe Modification des Carotins, welche unter den aus C^2S^4 krystallisirten rothen Krystallen zuweilen vorkommt, lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit umbrabrauner Farbe.

Trockne schweflige Säure färbt Carotin sogleich dunkelindigblau und verdünnte Mineralien ändern die blaue Farbe nicht; wässrige Kalilösung führt die Farbe wieder in Roth zurück. Dieses blaue Carotin hat dieselbe chemische Zusammensetzung, dieselben Löslichkeitsverhältnisse und zeigt dieselben Farben der Lösungen, wie das unveränderte Carotin.

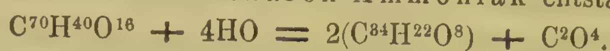
Das **Hydrocarotin** krystallisirt in farblosen, rhombischen Tafeln, ohne Geruch und Geschmack, ist specifisch leichter als Wasser und wird von diesem nicht benetzt; es ist löslich in Alkohol, Aether, C^2S^4, Benzin, Chloroform und äther. Oelen. Wenig über 100° C. färbt es sich gelblich, schmilzt bei 126°,8 C. und wird bei längerem Schmelzen erst sattgelb, dann roth; bei 280° C. beginnt dessen Verkohlung. Concentrirte Schwefelsäure färbt die weissen Blättchen feurig roth und löst sie mit rother Farbe. Wasser scheidet amorphes Hydrocarotin ab. Mit Brom gibt es $C^{36}H^{27}Br^3O^2$, dessen hellgelbe, ätherische Lösung mit alkoholischem KO,HO behandelt, roth wird und einen bromfreien gelbrothen Körper liefert, mit blutrother Farbe in C^2S^4 löslich, wahrscheinlich identisch mit Carotin.

In den aus einem Jahre in's Andere aufbewahrten Möhren findet sich auch Mannit, der in den frischen Möhren fehlt (A. Husemann).

Anchusin = $C^{70}H^{40}O^{16}$ (Bolley und Wydler. Ann. Ch. Pharm. 1847. Bd. 62. S. 141). Der rothe Farbstoff der Alkannawurzel (von Anchusa tinctoria). Sprödes, neutrales, dunkelrothbraunes Harz, löslich in Weingeist und Aether.

Alkalien färben die rothen Lösungen blau, $SnCl^2$ violett, Fe^2Cl^3 olivengrün. Dampft man den weingeistigen Auszug der Alkannawurzel ohne

HCl-zusatz zur Extractdicke, so bleibt bei'm Behandeln des Extracts mit Wasser Alkannagrün $C^{34}H^{22}O^{8}$ zurück, welches durch die Einwirkung des fermentartigen alkannahuminsauren Ammoniak entstanden ist.



$$C^{70}H^{40}O^{16} + 4HO = 2(C^{34}H^{22}O^{8}) + C^{2}O^{4}.$$

Curcumin (vergl. Ann. Chem. Pharm. 44,297). Amorphes, gelbes Pulver, selbst in siedendem Wasser nur wenig löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Drachenblut (siehe S. 442) und **Gummigutti** (Seite 456).

Oenolin, Farbstoff des Rothweins. (Siehe Kopp-Will's Jahresb. f. 1858. S. 476.) Amorph, leicht veränderlich durch Alkalien; Formel = $C^{20}H^{10}O^{10}$ (vergl. S. 101).

Rottlerin = $C^{22}H^{10}O^{6}$ (Th. Anderson 1855). In dem Bandwurmmittel Kamala, welches durch Abbürsten der hochrothen Drüschen und Sternhaare von den Früchten der Rottlera tinctoria Roxb. gewonnen wird. Es dient dieses aromatisch riechende, ziegelrothe, sandige Pulver in Ostindien auch zum Orangefärben der Seide. Aus dem ätherischen Auszuge der Kamala scheidet sich das Rottlerin in gelben, seideglänzenden Krystallen aus, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Begleitet wird das Rottlerin von einem in Aether und Alkohol löslichen, dunkelrothen Harze $C^{60}H^{30}O^{14}$ und einem in den beiden Lösungsmitteln schwer löslichen, weissen, flockigen Harze $C^{40}H^{34}O^{8}$. Im Ganzen enthält die Kamala 78 Procent harzige Stoffe, eine flüchtige gelbfärbende Substanz, etwas ätherisches Oel, 7 Procent eiweissartige Stoffe etc.

Rochleder macht darauf aufmerksam, dass der von Czumpelick durch Spaltung des Aloïns erhaltene gelbe Körper ebenfalls die Formel $C^{22}H^{10}O^{6}$ habe, und dass beide Körper mit Purpurin $C^{18}H^{6}O^{6}$ und Chrysophansäure $C^{20}H^{8}O^{6}$ homolog seien. Leube's Analyse der Kamala ergab zwei rothgelbe, in Kalilauge mit schön rother Farbe lösliche, amorphe Harze $C^{30}H^{18}O^{8}$ und $C^{16}H^{12}O^{10}$. (Vergl. Wittstein's Vierteljahrsschrift IX, 321).

Ononin, Onospin, Onpnetin und Formonetin.

In der Wurzel von Ononis spinosa (der Hauhechelwurzel) finden sich nach Hlasiwetz (Chem. pharm. Centralblatt Nro. 29. 4. Juli 1855): das Ononin = $C^{62}H^{34}O^{27}$ (ein Chromogen); Onocerin $C^{24}H^{20}O^{2}$ (dem Betulin und Lactucerin ähnliche, neutrale Krystalle), glycyrrhizinartige Substanz (sog. Ononit von Reinsch), gerbsäureähnliche Säuren, Citronensäure, Zucker, stickstoffhaltige Körper, Cellulose und Aschenbestandtheile.

Abscheidung des Ononins. Die wässrige Abkochung der Wurzel wird mit essigsaurem Bleioxyd gefällt und das Filtrat durch HS vom PbO befreit; mit dem PbS fällt das Ononin nieder und wird nach dem Auswaschen und Trocknen desselben durch Weingeist auszezogen.

Eigenschaften des Ononins. Farb-, geruch- und geschmacklose, mikroskopische Prismen, unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in siedendem Weingeist, fast unlöslich in Aether.

Mit verdünnter SO^{3} oder HCl gekocht, wird es in Formonetin = $C^{50}H^{20}O^{13}$ und Zucker gespalten:



$$C^{62}H^{34}O^{27} = C^{50}H^{20}O^{13} + C^{12}H^{12}O^{12} + 2HO.$$

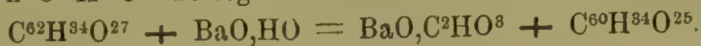
Das **Formonetin** bildet weisse Krystalle, löslich in Weingeist, unlöslich in Wasser und Aether. Wird durch $Fe^{2}Cl^{3}$ nicht gefärbt und durch Metallsalze nicht gefällt. Mit MnO^{2} und SO^{3} gibt es violette Färbung. Löslich in

Alkalien. Mit Barytwasser gekocht, zerfällt es in Ameisensäure und Ononetin $C^{48}H^{22}O^{13}$.



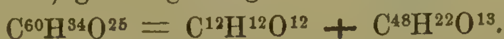
$$C^{50}H^{20}O^{18} + 4HO = C^{2}H^{2}O^{4} + C^{48}H^{22}O^{13}.$$

Kocht man Ononin mit Barytwasser, so wird es in Ameisensäure und Onospin $C^{60}H^{34}O^{25}$ zerlegt



$$C^{62}H^{34}O^{27} + BaO,HO = BaO,C^{2}HO^{3} + C^{60}H^{34}O^{25}.$$

Das **Onospin** bildet farblose, mikroskopische, tafelförmige Krystalle, löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether. Schmilzt bei 162° C. Völlig geschmacklos, nimmt es nach dem Schmelzen bitterlich adstringirenden Geschmack an. Mit verdünnter Schwefelsäure oder HCl gekocht, zerfällt es in kryst. sehr süssen, gährungsfähigen Krümelzucker und in Ononetin.

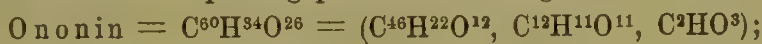


$$C^{60}H^{34}O^{25} = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{48}H^{22}O^{13}.$$

Man kann sonach das Ononin als Formonetinzucker = ameisensauren Ononetinzucker = $C^{48}H^{22}O^{13}$, $C^{12}H^{11}O^{11}$, $C^{2}HO^{3}$ = $C^{62}H^{34}O^{27}$ ansehen.

Das **Ononetin** $C^{48}H^{22}O^{13}$ bildet farblose Prismen, schwer löslich in Wasser, etwas löslich in Aether, leicht löslich in Weingeist und alkalischen Flüssigkeiten. Es verhält sich als ein Chromogen. Seine ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft schön dunkelgrün und HCl fällt aus dieser grünen Flüssigkeit dunkelrothe, harzige Flocken. Mit HO,SO^{3} und MnO^{2} färbt es sich schön roth (wie auch Ononin und Onospin es thun). Mit Eisenchlorid färbt sich Ononetin dunkelkirschroth. Aus seinen Lösungen wird Ononetin nur durch Bleiessig gefällt (Hlasiwetz).

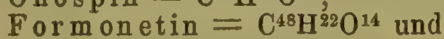
Limpricht schreibt (in seinem Lehrb. d. org. Chem.) die Formeln des Ononins und seiner Spaltungsprodukte wie folgt:



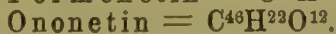
Ononin = $C^{60}H^{34}O^{26}$ = ($C^{46}H^{22}O^{12}$, $C^{12}H^{11}O^{11}$, $C^{2}HO^{3}$);



Onospin = $C^{58}H^{34}O^{24}$;



Formonetin = $C^{48}H^{22}O^{14}$ und



Ononetin = $C^{46}H^{22}O^{12}$.

Phlorhizin.

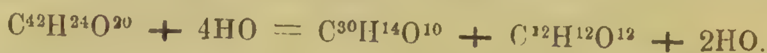


Formel = $C^{42}H^{24}O^{20} + 4HO$.

Dieses Chromogen findet sich in der Rinde der Wurzeln von Aepfel- und Pflaumenbäumen (zu 5 Procent) und in der des Stammes und der Wurzeln von Cerasus avium. Entdeckt von de Konink 1835. Von Stas und Hlasiwetz genauer untersucht. Die frische Wurzelrinde wird mit rectificirtem Weingeist 10 Stunden lang bei 50° C. digerirt und der Weingeist vom Auszuge abdestillirt; bei'm Erkalten krystallisirt aus der rückständigen Lösung das Phlorrhizin. Statt des Weingeists kann auch siedendes Wasser zum Ausziehen der Wurzelrinden benutzt werden. Die Krystalle werden in Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt und durch Umkrystallisiren gereinigt.

Eigenschaften. Das Phlorhizin bildet farblose, seideglänzende Nadeln und Blättchen von bitterem, zusammenziehenden und hintennach süsslichen Geschmack. Löslich in 1000 Theilen Wasser von 20° C., in jedem Verhältniss in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, kaum in Aether. Spec. Gew. 1,43. Schmilzt bei 106° bis 108° C. und verliert dabei 7—8 Procent Wasser. Ueber 200° C. erhitzt, wird es roth und bei 350° C. beginnt es sich zu verkohlen. Die Lösung des Phlorhizins gibt mit Bleiessig einen weissen, bei'm Trocknen gelb werdenden Niederschlag. Eisenchlorid färbt Phlorizin-

lösung dunkelviolett. Mit verdünnter SO^3 auf 80° bis 90° C. erhitzt, scheidet sich aus der Lösung Phloretin $C^{30}H^{14}O^{10}$ ab und in derselben findet sich Krümelzucker.



$$C^{42}H^{24}O^{20} + 4HO = C^{30}H^{14}O^{10} + C^{12}H^{12}O^{12} + 2HO.$$

Das **Phloretin** = $C^{30}H^{14}O^{10}$ krystallisirt in feinen farblosen Blättchen, schmeckt süsslich, schmilzt bei 180° C. und wird in stärkerer Hitze zerstört. Wenig löslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Weingeist und in Säuren. Alkalien geben damit süssschmeckende Verbindungen.

Das Phlorhizin absorbirt bis 12 Procent Ammoniak; an der Luft nimmt diese Verbindung Sauerstoff auf und färbt sich erst gelb, dann orange, purpurroth, endlich blau und ist nun in Phlorhizeïn-Ammoniak $H^4NO,C^{42}H^{29}N^2O^{25}$ umgewandelt, welches in Wasser zu schön blauer Flüssigkeit sich löst und durch Weingeist daraus als schön blaues Pulver gefällt wird. Essigsäure fällt aus der bitterschmeckenden Lösung das Phlorhizeïn $C^{42}H^{30}N^2O^{26}$ als amorphes rothes Pulver, leicht löslich in siedendem Wasser; HS entfärbt diese Lösung (Stas).

Durch Einwirkung starker Kalilauge wird das Phloretin in Phloroglycin $C^{12}H^6O^6$ (siehe bei den Süssstoffen S. 498) und in die farblose krystallisirbare Phloretinsäure $C^{18}H^{10}O^6 = HO,C^{18}H^9O^5$ gespalten, welche letztere mit H^3N benetzt, an der Luft ebenfalls roth wird.



$$C^{30}H^{14}O^{10} + 2HO = C^{12}H^6O^6 + C^{18}H^{10}O^6 \text{ (Hlasiwetz).}$$

Orseille.

Ein Farbmaterial, aus den feingemahlenen Orseilleflechten (vergl. S. 476 und S. 496) bereitet, durch Anrühren derselben mit Wasser, ammoniakalischen Flüssigkeiten, gebranntem Kalk, Alaun und Aussetzen an die Luft, bis das Gemenge die gewünschte violette Farbe angenommen hat. Der ammoniakalische farbige Brei, die Orseille, wird in feuchter Form versendet, da er eingetrocknet seine Güte einbüsst.

Handelssorten sind: 1) Orseille de mer, aus Roccella tinctoria, von den canarischen Inseln (die beste), von den capverdischen Inseln, von Madeira, den Azoren, von Sardinien und Corsica (die schlechtesten).

2) Orseille de terre aus Lecanora Parella der Auvergne (Frankreich).

3) Blaue Orseille (Archil), in England aus den schwedischen und norwegischen Flechten Lichen saxatilis und L. tartareus bereitet. Kane (1843) fand in der Orseille als Hauptbestandtheile ein sauerstoffärmeres Alphaorçein und ein sauerstoffreicheres Betaorçein, beide stickstoffhaltige, schön rothe Pulver, leichtlöslich in Ammoniak mit schön carmoisinrother Farbe. Weder das eine, noch das andere ist identisch mit dem durch Einwirkung des H^3N auf Orçin entstandenen Orçein (siehe S. 497). Ausserdem enthält die Orseille Azoerythrin (stickstoffhaltiges rothbraunes Pulver, in Alkalien mit weinrother Farbe löslich), Erythroleinsäure (ölig, in Alkalien mit purpurrother Farbe löslich) und einen gelben, in Wasser löslichen Farbstoff.

Lacmus.

Lacmus, Lacca musica, Lacca coerulea, Tournesol en pate, Litmus.

Wird aus denselben Flechten bereitet, wie die Orseille, namentlich aus Roccella tinctoria, Lecanora tartarea, Parella pallescens, Isidium corallinum, Variolaria dealbata etc.

Die canarischen Inseln, die Küsten des Mittelmeers, Englands, Schwedens, die Felsen der Pyrenäen, der Auvergne, die Basaltfelsen des Vogelsberges, der Rhön und des Westerwaldes liefern Lacmusflechten.

Die Lacmusbereitung wird in Frankreich, Holland und anderwärts mit viel Geheimthuerei betrieben. Nach Gélis liefert Roccella tinctoria mit Harn und Kalkhydrat nur Orseille, wird aber kohlensaures Kali oder kohlensaures Natron zugesetzt, so geht nach etwa 5 Wochen die Umwandlung des Breies aus gemahlenen Flechten, Wasser, H^3N und fixem Alkali in Lacmus vor sich. Auch nach Pereira ist das durch CaO ätzend gemachte Kali eine wesentliche Bedingung des Gelingens der Lacmusbereitung. Alle Lacmussorten haben als Grundmasse kohlensauren Kalk, manche auch Gyps; das Lacmusroth ist in ihnen an Kalk gebunden vorhanden.

Kane fand (1843) im Lacmus:

1) Erythrolitmin $= C^{28}H^{26}O^{14}$ als Hauptbestandtheil. Schön hellrothes Pulver, löslich in Kalilauge mit blauer Farbe; Säuren scheiden es daraus mit hellrother Farbe wieder ab. Wenig löslich in Wasser, dasselbe roth färbend, wenig löslich in Aether, leichtlöslich in Alkohol. Ammoniak färbt es blau, ohne es zu lösen.

2) Azolitmin $= C^{14}H^9NO^8$. Dunkelrothbraunes Pulver, unlöslich in Alkohol und Aether, nur sehr wenig löslich in Wasser; gibt mit Alkalien leichtlösliche blaue Verbindungen.

3) Spaniolitmin $= C^{14}H^6O^{12}$. Dunkelbraunrothes Pulver, welches durch Alkalien blau wird; seine Alkaliverbindung geht in den wässrigen Auszug des käuflichen Lacmus über. Seine Menge im Lacmus ist nur gering (daher der Name).

4) Erytholein $= C^{14}H^{12}O^2$, schön carmoisinrothes, dickflüssiges Oel, löslich in Alkohol, Aether und Ammoniak mit schön purpurrother Farbe, ohne Beimischung von Blau.

Anwendung des Lacmus. Als Reagenz auf Säuren, welche die an Alkalien (H^3N, KO, CaO) gebundenen rothen Farbstoffen frei machen.

b. Pflanzengrün und Pflanzenblau.

Blattgrün oder Chlorophyll.

Die grüne Farbe der Pflanzen rührt von Chlorophyll her, welches körnig, bläschenförmig oder wolkig bis bandartig in den Pflanzenzellen, vor allem in den sphäroïdischen Zellen der Blätter eingeschlossen ist. Nach Hugo von Mohl steht das Chlorophyll in naher Beziehung zum Protoplasma, da nach Einwirkung des Lichtes auf Zellen von Pflanzen, die im Dunkeln vegetirten, die grüne Farbe sich zuerst im Protoplasma zeigt.

Das Chlorophyll entsteht vorzüglich in peripherischen Pflanzentheilen (den Blättern und der Rinde) unter Einwirkung des Lichtes, kann aber bei fortdauernder Lichteinwirkung wieder verschwinden und anderen Farbstoffen Platz machen (Franz Unger). Nach I. Sachs entsteht das Chlorophyll wahrscheinlich durch Einwirkung des unter Einfluss des Lichts activ gewordenen Sauerstoffs (des Ozons) auf das von ihm angenommene Leukophyll des Protoplasma, da wenigstens in dem Plasma derjenigen Zellen, welche im Stande sind, am Lichte in kurzer Zeit grün zu werden, sich ein Stoff findet, der durch concentrirte Schwefelsäure momentan spangrün wird, wogegen Zellen, welche nie Chlorophyll enthalten, diese Reaction mit HO,SO^3 nicht geben (Kopp-Will's Jahresb. für 1859, S. 561).

Aus den grünen Blättern zieht Aether ein Gemenge von Chlorophyll, Fetten und Harzen, deren Scheidung zuerst Berzelius (1837) bewerkstelligte, wobei er die von Clamor Marquart zuerst bemerkte Löslichkeit des Chlorophylls in concentrirter Salzsäure zur Isolirung desselben aus den Blättern von Pyrus Aria benutzte.

Das Aetherextract derselben enthält ausser Chlorophyll Blattgelb, weisses festes Fett, Cautschuc und einen schöngelben, in Wasser löslichen Extractivstoff. Nachdem der Aether abdestillirt worden, bleibt in der Retorte eine schwarzgrüne Flüssigkeit, auf deren Grunde sich ein schwarzgrüner Niederschlag befindet; der letztere gibt an absoluten Alkohol Chlorophyll ab. Der Alkohol wird von der dunkelgrünen Lösung abdestillirt und der Rückstand wiederholt mit Salzsäure von 1,14 spec. Gewicht ausgekocht, die schön smaragdgrüne Lösung mit Wasser verdünnt, wobei das Chlorophyll als grüne Masse sich abscheidet. Man digerirt es einige Stunden bei 60° bis 80° C. mit starker Kalilauge, verdünnt mit Wasser, digerirt noch einige Zeit, filtrirt die schön grasgrüne Lösung und säuert das Filtrat schwach mit Essigsäure an, wodurch das Chlorophyll in schön grasgrünen Flocken gefällt wird, welche frisch gefällt mit derselben Farbe in Alkohol und Aether sich lösen, aber nach dem Trocknen damit mehr blaue als grüne Lösungen geben. Concentrirte Salzsäure und HO, SO^3 lösen es mit schön grüner Farbe, ebenso ätzende alkalische Laugen. Chlor zerstört die grüne Farbe und führt das Chlorophyll in einen erst gelben, zuletzt farblosen, fettigen Stoff über. Sonnenlicht verändert das Chlorophyll in einen gelben Stoff, nach Berzelius wahrscheinlich Blattgelb. Das so dargestellte Chlorophyll besitzt die Farbe der frischen Blätter und wurde von Berzelius Alphachlorophyll genannt.

Ausserdem erhielt Berzelius bei dieser Untersuchung ein Chlorophyll, dessen Farbe aus vielem Grün, etwas Gelb und Braun gemischt war, gleich der Farbe des trocknen Laubes von Pyrus Aria; er nannte es Betachlorophyll. In Alkohol löste es sich mit einer blauen, in Purpur ziehenden Farbe, in Aether mit rothblauer, in Eisessig mit tief dunkelblauer Farbe, in concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure mit schön grüner Farbe, in Alkalien mit der Farbe des trockenen Laubes. Eine dritte Modification, das Gammachlorophyll erschien als weiche, klebrige, fettartige Masse mit schön dunkelgrüner Farbe in Alkohol und Aether, mit braungrüner Farbe in Schwefelsäure löslich. In Salzsäure löste sich nur wenig mit gelber Farbe.

Mulder analysirte das Chlorophyll der Pappelblätter, fand darin C = 54,81, H = 4,82, N = 6,88 und O = 33,49 und berechnete daraus die Formel $C^{18}H^9NO^8$ (Berzelius Jahresb. 1846, XXV, 692).

Verdeil fand etwas Eisen im Chlorophyll und Fürst Salm-Horstmar zeigte, dass in eisenfreiem Boden gezogene Gerstenpflänzchen bleich wurden, aber nach Zusatz von Eisen zum Boden sich normal entwickelten und dunkelgrüne Farbe annahmen.

Pfaundler (Ann. Ch. u. Pharm. 1860. Bd. 115, S. 37) schied aus „frischem Gras" das Chlorophyll ab und erhielt dasselbe als dunkelblaues Pulver, welches noch 0,92 Procent Asche mit deutlichem Eisengehalt lieferte; Stickstoffgehalt nur 0,037 Procent, C = 60,82—60,85, H = 6,35—6,41, O = 32,77—32,80 Procent. Eine Formel berechnet er nicht daraus; die Formel $C^{20}H^{12}O^8$ entspräche jener procentigen Zusammensetzung. Die alkoholische Lösung des Graschlorophylls erschien im durchfallenden Lichte gelbgrün, im auffallenden Lichte blutroth, die Lösung in C^2S^4 braungelb, die salzsaure Lösung grasgrün. Verdünnte Kalilauge löst es auf, ein Zusatz von KO,HO fällte es daraus in harzigen Klümpchen.

E. Frémy (Journ. de Pharm. 1860, tom. 37, pag. 241) zerlegte das Chlorophyll durch Schütteln desselben mit einem Gemisch aus 1 Theil Salzsäure und 2 Theile Aether in einen dunkelblauen Farbstoff (Phyllocyanin), löslich in HCl, und in einen gelben Farbstoff (Phylloxanthin), löslich in dem aufschwimmenden Aether. Ferner gelang es ihm, den gelben Farbstoff sehr zarter Blätter durch Behandlung mit HCl und Aether theilweise in einen blauen Farbstoff überzuführen. Nach Frémy enthalten die gelbgewordenen herbstlichen Blätter nur Phylloxanthin.

Abscheidung des Phyllocyanins nach A. Kromayer und H. Ludwig. (Arch. Pharm. Mai 1861, Bd. 106, S. 164). Im Frühjahr gesammelte, frische, grüne Blätter des Winterweizens werden im steinernen Mörser zerquetscht, der ausgepresste, trübe, schön dunkelgrüne Saft wird mit etwas Weingeist vermischt, im Wasserbade erwärmt, das entstandene Coagulum aus Albumin und Chlorophyll von der gelbbräunlichen Flüssigkeit getrennt, mit Wasser gewaschen, ausgepresst und mit Aether ausgezogen. Der Aether wird vom Auszuge abdestillirt, der dunkelgrüne Rückstand mit kaltem Weingeist gewaschen und das Unlösliche in siedendem Weingeist gelöst. Man fügt nun etwas weingeistige Aetzkalilösung hinzu, erhitzt kurze Zeit zum Sieden, verdünnt die grüne Flüssigkeit mit Wasser und neutralisirt sie mit Salzsäure. Es entsteht ein gelber Niederschlag, nach dessen Entfernung durch Filtration die Flüssigkeit im durchfallenden Lichte prachtvollblau und im auffallenden Lichte kupferroth erscheint. Bei'm Abdampfen im Wasserbade scheidet sich, sobald der Weingeist entwichen ist, das Phyllocyanin in blauen Flocken ab, welche getrocknet eine spröde, dunkelblaue Masse darstellen.

Oder man fällt aus der schön blauen, salzsauren weingeistigen Lösung das Phyllocyanin durch Bleiessig, zerlegt den gesammelten Niederschlag unter Wasser durch HS, wäscht das Phyllocyanin-haltige PbS mit Wasser, dann mit Aether, welcher noch anhängendes Phylloxanthin hinwegnimmt, zuletzt mit siedendem, reinen Alkohol. Aus dem Ungelösten zieht kalter, salzsäurehaltiger Weingeist das Phyllocyanin aus und dieses scheidet sich bei'm Verdunsten der schön blauen Lösung in dunkelblauen Flocken ab, die mit Wasser gewaschen und getrocknet werden.

Eigenschaften. Das Phyllocyanin erscheint als spröde, dunkelblaue, amorphe Masse, in Alkohol mit blauer Farbe löslich, die durch concentrirte HCl in prachtvollblaugrün umgeändert wird. Mit Natronkalk in der Glasröhre erhitzt, entwickelt es Ammoniak und gibt ein violettgefärbtes Destillat.

Kromayers Analyse des Phyllocyanins aus Weizenblättern ergab C = 50,71, H = 8,56, N = 7,02 und O = 33,72 Procent. Die Formel $C^{16}H^{15}NO^{8}$ verlangt C = 50,79, H = 7,94, N = 7,41 und O = 33,87 Procent. Vom Indigblau $C^{16}H^{5}NO^{2}$ unterscheidet sich das Phyllocyanin durch ein Mehr von 4H und 6HO.

Die übrigen Spaltungsprodukte des Chlorophylls bleiben bei'm Verdunsten des Aethers als gelbe salbenartige Masse zurück; $C^{2}S^{4}$ nimmt daraus eine zähe gelbe, durch NO^{5} grünwerdende Masse auf und hinterlässt ein grauweisses Wachs.

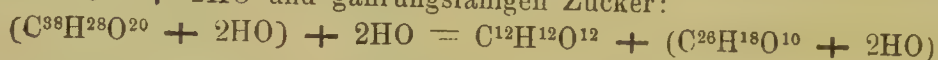
Ueber Thallochlor, von Knop und Schnedermann (1847) in Cetraria islandica gefunden, vergl. Berzelius Jahresb. XXVI. 686.

Holzgrün = Chloroxylinsäure, schon von Döbereiner 1822 beschrieben, die Xylochlorsäure von L. Bley jun., welcher ihr die Formel $C^{30}H^{10}O^{18} + 16HO$ zutheilt, findet sich in manchem, durch Vermoderung grün gewordenen Holz, daraus durch $H^{3}N$ ausziehbar; HCl fällt aus der Lösung dunkelgrüne, amorphe Flocken, unlöslich in Wasser und Aether, mit smaragdgrüner Farbe löslich in Alkohol.

Anthocyanin, blauer Blüthenfarbstoff der Veilchen, Kornblumen und Iris wird durch Weingeist extrahirt, durch Bleizucker gefällt. Säuren färben ihn roth, Alkalien grün, reducirende Körper entfärben ihn (Cloëz und Frémy).

Syringin oder Ligustrin = $C^{38}H^{28}O^{20} + 2HO$ (A. Kromayer).

In der im März gesammelten Rinde von Syringa vulgaris und in der im April gesammelten Rinde von Ligustrum vulgare. (Ueber das Geschichtliche und die Darstellung dieses Chromogens vergl. Arch. Pharm. Sept. 1857, Bd. 91, S. 295; Januar 1861, Bd. 105, S. 6; Januar 1862, Bd. 109, S. 18 und 216; Januar 1863 und Kromayer, die Bitterstoffe, Erlangen 1862, S. 52). Das Syringin bildet geschmacklose, farblose Nadeln, reagirt neutral, löst sich in heissem Wasser und Weingeist. Färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure prächtigdunkelblau und gibt, mit concentr. HCl gekocht, dunkelblaue Flocken. Mit verdünnter SO^3 oder HCl gekocht, spaltet es sich in Syringenin $C^{26}H^{18}O^{10} + 2HO$ und gährungsfähigen Zucker:



$$(C^{38}H^{28}O^{20} + 2HO) + 2HO = C^{12}H^{12}O^{12} + (C^{26}H^{18}O^{10} + 2HO)$$

Das Syringenin ist eine hellrosenrothe, geschmacklose, amorphe, Masse deren alkoholische Lösung hellkirchroth gefärbt ist und bei'm Erhitzen mit concentrirter HCl schön dunkelblau, dann violett gefärbt wird. Fe^2Cl^3 färbt das Syringenin nicht auffallend.

Mit Chlorwasser behandelt, wird das Syringenin in eine höchst bitter und kratzend schmeckende, sauer reagirende, in Wasser schwerlösliche Masse verwandelt, deren weingeistige Lösung durch Eisenchlorid dunkelblau wird, Bleiessig fällt und AgO,NO^5 zu Ag reducirt (Kromayer). Ueber Syringopikrin, Ligustropikrin, Ligustron (cumarinartige Krystalle), Mannitgehalt der Blätter von Syringin und Ligustrin siehe a. a. O.

Indigo.

Pigmentum indicum.

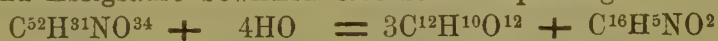
Geschichtliches. Plinius kennt die purpurne Flamme des verdampfenden Indigos: „probatur carbone; reddit enim, quod sincerum est, flammam excellentis purpureae et dum fumat, odorem maris.“ Der Engländer O'Brien erhielt 1789 zuerst reines Indigblau durch Sublimation des käuflichen Indigos. Die chemischen Verhältnisse desselben ermittelten Chevreul, Dumas und Leroyer, Crum, Fritsche, Hofmann, Laurent, Schunk, vor Allem aber O. L. Erdmann.

Vorkommen. In verschiedenen Arten von Indigofera, namentlich I. tinctoria, I. Anil, I. argentea seu articulata (die ägyptische Indigpflanze, auch in Arabien und Ostindien heimisch und in Guatemala angebaut; sie ist zur Indiggewinnung die vortheilhafteste). In Galega tinctoria; in Isatis tinctoria (dem Waid) und I. lusitanica; Polygonum tinctorium, Pergularia tinctoria (Asclepiadeae), Nerium tinctorium etc.

Ueber die Art des Vorkommen in den Indigoferaarten ist man noch im Unklaren: Turpin meinte, der Indigo käme fertig gebildet darin vor; Roxburgh, Chevreul u. A. nehmen Indigweiss darin an; und Fourcroy und Robiquet lassen ihn erst durch einen Gährungsprocess, aus einem anderen unmittelbaren Pflanzenstoffe entstehen. Da es 1855 Schunk gelang, aus Isatis tinctoria ein solches Indigchromogen (sein Rubian) abzuscheiden, so ist das Vorkommen eines ähnlichen Chromogens in den übrigen Indigo liefernden Pflanzen wahrscheinlich geworden.

Abscheidung des Indicans nach Schunk. Die getrockneten und gepulverten Blätter des Waid's (Isatis tinctoria) zieht man mit kaltem Weingeist aus, dampft den dunkelgrünen Auszug nach Zusatz von etwas Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter einem starken Luftstrome rasch ab, entfernt das ausgeschiedene grüne Fett aus der wässrig gewordenen, hellbraunen Flüssigkeit, schüttelt diese mit frischgefälltem Kupferoxydhydrat, leitet durch das Filtrat HS, concentrirt die hellgelbe, filtrirte Flüssigkeit wie früher, schüttelt den braunen Syrup mit kaltem Alkohol, entfernt die ausgeschiedene, zähe, braune Masse (Oxyindican), mischt das doppelte Volumen Aether zur weingeistigen Lösung, entfernt die ausgeschiedenen syrupartigen Süssstoffe und verdunstet die ätherische alkoholische Lösung. Der hinterbleibende hellbraune Syrup wird mit Weingeist verdünnt und mit alkoholischem essigsauren Bleioxyd fractionirt gefällt; anfangs entsteht ein schmutziggelber, später ein reinschwefelgelber Niederschlag, der letztere ist die Bleioxydverbindung des reinen Indicans. Durch HS unter Wasser scheidet man daraus das Blei und erhält als Filtrat eine wässrige Indicanlösung.

Eigenschaften des Indicans, Formel $C^{52}H^{31}NO^{34}$. Amorphe, gelbe Masse von schwach bitterem, ekelhaften Geschmack. Mit verdünnter HCl oder SO^3 gekocht, wird die gelbe Lösung purpurfarbig und setzt purpurblaue Flocken ab (ein Gemenge von Indigblau und Indigroth); in Lösung bleibt Indig- süss (Indiglycin). Auch organische Säuren, wie Oxalsäure, Weinsäure und Essigsäure bewirken eine solche Spaltung:



$$C^{52}H^{31}NO^{34} + 4HO = 3C^{12}H^{10}O^{12} + C^{16}H^{5}NO^{2}$$



Indican + Wasser = Indiglycin + Indigblau.

Unter veränderten Verhältnissen entstehen aus dem Indican andere Spaltungsprodukte, namentlich die folgenden:

Indirubin (Indigroth) = $C^{16}H^{5}NO^{2}$, eine rothe bis rothbraune Masse, unzersetzt in purpurfarbigen Nadeln sublimirbar, in Alkohol zu purpurrother Flüssigkeit löslich. Schunk erhielt das Indirubin auch aus den Blättern der Indigofera tinctoria;

Indifulvin α) = $C^{22}H^{10}NO^{3}$ und β) $C^{44}H^{19}N^{2}O^{3}$, röthlichgelbe, in Alkohol lösliche Harze;

Indiretin = $C^{36}H^{17}NO^{10}$ (dunkelbraunes, in alkalischer Lauge lösliches Harz);

Indifuscin = $C^{24}H^{10}NO^{9}$, Indifuscon = $C^{22}H^{10}NO^{6}$, Indihumin = $C^{20}H^{9}NO^{6}$ (alle 3 sind braune, amorphe Huminsäuren);

Indicanin = $C^{40}H^{23}NO^{24}$ (brauner, bittrer Syrup);

Oxyindicanin = $C^{40}H^{23}NO^{32}$, Oxindicasin = $C^{28}H^{16}NO^{28}$;

Leucin = $C^{12}H^{13}NO^{4}$, Propion-, Essig-, Ameisen- und Kohlensäure.

Ueber das Indiglycin siehe Seite 472.

Gewinnung des Indigos. Bengalen, Madras, Manilla, Java, Brasilien, Caracas, Mexico, die Antillen, die Länder am Senegal und Aegypten produciren Indigo. Die beblätterten blühenden Stengel der Indigpflanzen werden entweder frisch oder an der Sonne getrocknet angewendet; man zerschneidet und legt sie in Kufen, presst sie darin mit Bohlen und Keilen und bedeckt sie mit kaltem Wasser. Nach einigen Stunden beginnt eine Gährung, die nach 12 bis 15 Stunden beendet ist. Die gelbgrüne Flüssigkeit wird in ein anderes Gefäss abgelassen und hier durch mechanische Vorrichtungen mehre Stunden lang heftig bewegt, um die Flüssigkeitstheilchen mit der Luft in Berührung zu bringen. Hierbei scheidet sich der Indigo unlöslich aus. Nun wird Kalkwasser hinzugemischt und die Flüssigkeit 6 bis 8 Stunden der Ruhe überlassen, während welcher Zeit das blaue Pigment sich abgelagert und die klare überstehende Flüssigkeit die Farbe des Madeiraweins angenommen hat. Die Flüssigkeit wird abgelassen, der blaue Bodensatz 3 bis 4 Stunden im Kupferkessel gekocht, zwischen Tüchern gepresst, die Masse in Würfel geformt und bei gelinder Wärme getrocknet.

Der käufliche Indigo bildet würfelförmige Kuchen oder Stücken derselben, von dunkelblauer Farbe, mattem, erdigen Bruch, der aber bei'm Reiben mit dem Fingernagel kupferrothen Glanz erhält. Wegen ihrer Porosität schwimmen die Stücken auf dem Wasser. Feuchter Indigo bedeckt sich mit weissem Schimmel. Chevreul fand im Guatemala Indigo, einer der besten Indigosorten:

45	Procent	reines Indigblau (unlöslich in Weingeist, Wasser und Salzsäure),
30	„	in Weingeist lösliche Theile (rothes Harz, grünen Farbstoff),
12	„	in Wasser lösliche Theile (Gummi, Ammoniaksalze, extractive grüne Substanzen),
10	„	in Salzsäure lösliche Theile (6 Theile rothes Harz, 2 Theile CaO,CO^2 und 2 Theile $Al^2O^3 + Fe^2O^3$),
3	„	Kieselerde.
100	Procent.	

Oft sind dem käuflichen Indigo betrügerischer Weise Stärkemehl, Ziegelmehl, Sand etc. zur Gewichtsvermehrung zugesetzt.

Ueber Prüfung des käuflichen Indigos auf Gehalt an reinem Indigblau vergl. Bolley (Ann. Ch. u. Pharm. 75, 242), besonders

aber Erdmann und Frisch (Arch. Pharm. 1864. Decbr. S. 195); nach den letzteren gibt nur die Reductionsprobe von Fritzsche zuverlässige Resultate.

Reines Indigblau.

Formel = $C^{16}H^{5}NO^{2}$. Aequivalent = 131.

Darstellung. 1) Feingepulverter, käuflicher, bester Indigo wird nacheinander mit verdünnter HCl, KO-lauge, Wasser und Weingeist ausgezogen und das Ungelöste nach dem Trocknen der Sublimation unterworfen; nach W. Crum am besten zwischen den Deckeln zweier Platintiegel, deren Mittelpunkte höchstens $^3/_8$ Zoll weit auseinander stehen. Man erhitzt den unteren Deckel vorsichtig so lange mit der Weingeistflamme, als man noch ein Zischen im Innern hört; den oberen Deckel findet man dann mit Kryställchen des sublimirten Indigblaus bedeckt, die man zur Entfernung von brenzlichem Oel, Anilin etc. mit Aether abwäscht. Wenn man rohes Indigblau zur Sublimation anwendet, muss man die sublimirten Krystalle auch mit Alkohol auskochen, um ein krystallinisches Zersetzungsprodukt des Indigroths zu entfernen.

2) Gewinnung auf nassem Wege durch Reduction, nach Fritzsche.

Man übergiesst 4 Unzen gepulverten Indigo und ebensoviel Krümelzucker in einer 12 Pfund Weingeist fassenden Flasche mit einigen Pfunden heissen 75 grädigen Weingeist, setzt ein Gemisch aus 6 Unzen sehr concentrirter Natronlauge mit heissem Weingeist hinzu, füllt die Flasche mit heissem Weingeist an, verkorkt sie gut und überlässt das Gemisch unter öfterem Umschütteln mehre Tage sich selbst, nämlich so lange, bis sie ihre anfängliche blaue Farbe verloren hat und gelb geworden ist. Jetzt lässt man sie sich klären, giesst die klare Lösung vom Bodensatze ab in flache Porzellanschalen und überlässt sie der Einwirkung der Luft. Das aus dem in Folge einer Reduction entstandenen Indigweiss durch Oxydation wiederhergestellte Indigblau scheidet sich krystallinisch ab und wird durch Waschen mit Weingeist und Wasser gereinigt.

Wendet man Wasser statt Weingeist zur Digestion an, so erhält man nur pulvriges Indigblau.

$C^{16}H^{5}NO^{2} - O + HO = C^{16}H^{6}NO^{2}$ (Indigweiss, löslich in Alkalien);
$C^{16}H^{6}NO^{2} + O - HO = C^{16}H^{5}NO^{2}$ (Indigblau, unlöslich in Alkalien).

Berzelius benutzte als reducirendes Mittel Eisenvitriol, unter Zuhülfenahme von CaO oder KO- oder NaO-lauge. Das so gewonnene Indigblau enthält nach Dumas reducirten S beigemengt, den man durch C^2S^4 aus dem Indigblau entfernen muss.

Eigenschaften des Indigblaus. Purpurfarbige, rhombische Blättchen, mit blauer Farbe durchsichtig (bei mikroskopischer Betrachtung), gedrückt kupferroth. Das pulvrige erscheint rein blau. Spec. Gew. = 1,35. Ohne Geruch und Geschmack. Unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien. Siedender Alkohol wird davon blau gefärbt. An der Luft erhitzt, entwickelt das Indigblau purpurfarbene, entzündliche Dämpfe und verbreitet einen eigenthümlichen, nicht angenehmen Geruch. Die Sublimationstemperatur des Indigblaus liegt bei 290° C.

Indigweiss (reducirter Indigo) = $C^{16}H^6NO^2$. Aus seinen gelbgefärbten, alkalischen Lösungen bei Abschluss der Luft durch luftfreie Salzsäure gefällt, erscheint es in weisslichen, schimmernden Krystallblättchen, die in Weingeist und Aether sich mit gelber Farbe lösen und an der Luft durch Sauerstoffaufnahme rasch in Indigblau übergeführt werden. Indigweiss reducirt AgO,NO^5 zu Ag und Cu^2O^2 zu Cu^2O.

Indigblauschwefelsäuren. Bei Einwirkung von concentrirter HO,SO^3 auf Indigblau entstehen:

Purpurschwefelsäure $HO,C^{32}H^9N^2O^3,S^2O^6$ (ein blaues Pulver) und Indigblauschwefelsäure = $HO,C^{16}H^4NO,S^2O^6$ (blaue, amorphe, hygroscopische Masse von adstringirendem Geschmack.

Indigblauschwefelsaures Kali = $KO,C^{16}H^4NO,S^2O^6$ (Indigcarmin), ist ein blaues Pulver, löslich in 140 Theilen kalten Wasser, aber unlöslich in Wasser, welches essigsaures Kali enthält.

Mit Salpetersäure liefert das Indigblau, je nach der Stärke der ersteren, Isatin $C^{16}H^5NO^4$, oder Nitrosalicylsäure $C^{14}H^5(NO^4)O^6$ oder Pikrinsäure $C^{12}H^3(NO^4)^3O^2$ und Oxalsäure.

Mit concentrirter Kalilauge gekocht, löst sich das Indigblau mit gelbrother Farbe zu Indigweisskali und isatinsaurem Kali. Concentrirte Natronlauge und MnO^2 führen das Indigblau in Anthranilsäure $C^{14}H^7NO^4$ über, deren süssschmeckenden Krystalle bei 182° C. in Anilin $C^{12}H^7N$ und C^2O^4 zerfallen; mit NO^3 behandelt liefert die Anthranilsäure N-gas und Salicylsäure $C^{14}H^6O^6$.

Das Isatin = $C^{16}H^5NO^4$ krystallisirt in gelb- bis braunrothen, rhombischen Prismen, die zerrieben ein orangerothes Pulver geben. Geruchlos, von bitterem Geschmack. Schwerlöslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser, leicht in Weingeist, schwer in Aether. Die Lösungen sind rothbraun und reagiren nicht sauer. Erhitzt, verbreitet es gelbe, äusserst reitzend wirkende Dämpfe und sublimirt grösstentheils unzersetzt. Kalte Kalilauge löst das Isatin mit tiefviolettrother Farbe zu Isatinkali = $KO,C^{16}H^4NO^3$. Bei'm Kochen wird die Lösung gelb und enthält nun isatinsaures Kali = $KO,C^{16}H^6NO^5$.

Säuren fällen daraus wiederhergestelltes Isatin. Beim Kochen von Indigo mit HCl und KO,ClO^5 entsteht Chloranil $C^{12}Cl^4O^4$ (gelbe Blättchen, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, mit Kalilauge gekocht zu purpurner Flüssigkeit löslich, aus welcher HCl rothe Blättchen von Dichlorchinonsäure $C^{12}H^2Cl^2O^8$ abscheidet.

Der Indigo wird in der Färberei entweder als reducirter Indigo in alkalischer Lösung mit dem Zeug in Berührung gebracht und dieses der Luft ausgesetzt, wo sich das wiederhergestellte Indigblau auf und in die Faser niederschlägt (Küpenfärberei); oder das Indigblau wird aus schwefelsaurer Lösung auf Wolle übertragen, der gewaschenen Wolle durch verdünnte alkalische Laugen entzogen und diese sogenannte abgezogene Composition mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert zum Färben von Wolle und Seide benutzt (Sächsisch-Blaufärberei).

Kalte Küpe ist ein Gemisch von Indigo, Eisenvitriol und Kalkwasser, warme Küpe ein Gemenge von Indigo, Waid, Krapp, Kleien, Pottasche, Kalk und warmem Wasser; in der gährenden alkalischen Flüssigkeit löst sich das durch Reduction aus Indigo entstandene Indigweiss auf.

B. Thierfarbstoffe.

Sie sind bei weitem weniger untersucht, als die Pflanzenfarbstoffe. Der wichtigste unter ihnen, das Blutroth oder Haematin, wurde S. 612 besprochen, ebenso das zur Erkennung der Blutflecken wichtige Haemin. Es muss noch näher erforscht werden, in welchen Beziehungen die übrigen Farbstoffe des Thierkörpers zum Haematin stehen. Ueber das aus Tyrosin erzeugte Erythrosin siehe S. 507.

Das **Urohaematin** von Harley, im Harne des Menschen und der Hausthiere nachgewiesen, wird von dem Entdecker als ein modificirtes Haematin angesehen. Zu seiner Abscheidung wird der Harn eingedampft, der Rückstand mit Weingeist ausgezogen, der Auszug zum Sieden erhitzt und mit Kalkhydrat bis zur Entfärbung versetzt. Der gesammelte Farbstoffkalk wird mit heissem Aether ausgewaschen, dann mit salzsäurehaltigem Alkohol behandelt und der Auszug mit gleichem Volumen Aether vermischt. Die nach einiger Zeit mit Wasser vermischte Lösung scheidet eine schön weinrothe ätherische Schicht ab, welche abgehoben und verdunstet das Urohaematin als glänzende, bräunlichschwarze Masse hinterlässt. Das in Wasser unlösliche Urohaematin löst sich in Alkohol und Aether zu prächtig rothen Flüssigkeiten.

Der **ziegelfarbene Bodensatz** des sogenannten kritischen Harns (Sedimentum lateritium) gibt seinen Farbstoff an siedenden Weingeist ab; bei'm Verdunsten des letzteren hinterbleibt er als lacmusröthendes, lebhaft scharlachrothes Pulver, ohne Geruch und von schwachem Geschmack. Dies ist die rosige Säure von Prout oder Simon's Uroerythrin.

Der **blaue Harnfarbstoff**, das sogenannte Urocyanin, von Braconnot, Buchner, Heller, Hill Hassal, Martin, Sicherer und Simon beobachtet, ist nach E. Schunk mit Indigblau identisch (vergl. Kopp-Will's Jahresb. f. 1857, S. 564). Nach A. Carter enthält der Harn und auch das Blut eine indigbildende Substanz (Indican von Schunk); Heller's Uroxanthin sei Indican, das Uroglaucin sei Indigblau und das Urorhodin sei Indigroth (vergl. Jahresb. f. 1860. S. 590).

In **blauem Eiter** fand Fordos ein Alkaloïd, das Pyocyanin, dessen dunkelblaue Prismen durch Säuren roth werden. Das freie Alkaloïd ist löslich in Chloroform, nicht das salzsaure Pyocyanin.

Die Farbe der blauen Milch rührt theils von phosphorsaurem Eisenoxydoxydul her, theils (nach E. Reichardt) von blauen Schimmelvegetationen.

Den grünen Farbstoff mancher Polypen, Turbellarien und Infusorien hält M. Schultze für identisch mit Chlorophyll.

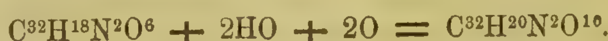
Farbstoffe der menschlichen Gallensteine.

Isolirung derselben nach Städeler (Annal. Chem. Pharm. 1864. Bd. 132. S. 325). Stark pigmentirte Gallensteine, von denen einige roth waren und fast ganz aus Pigment bestanden, wurden zerrieben und durch Aether von Cholesterin und Fett, durch heisses Wasser von anhängender Galle befreit. Nach dem Trocknen mit Chloroform wiederholt ausgekocht, gaben sie an dasselbe geringe Mengen einer klebenden, grünlichbraunen Substanz ab. Darauf mit verdünnter HCl behandelt, entwickelten sie Kohlensäure und in dem violetten Filtrate war viel Kalk, etwas MgO und ein wenig PO^5 nachweissbar. Siedendes Chloroform zog nun aus dem ausgewaschenen und getrockneten, dunkelbraungrünen Rückstande eine sehr beträchtliche Menge von Farbstoff aus, der nach Entfernung des Chloroforms mit absolutem Alkohol behandelt, an diesen Bilifuscin (Gallenbraun) abgab und beträchtliche Mengen von noch unreinem Bilirubin (Gallenroth) zurückliess. Der hell olivenfarben gewordene Gallensteinrückstand gab, wiederholt mit Weingeist behandelt, an diesen Biliprasin (Gallengrün) ab, dann auf's Neue mit Chloroform ausgekocht, an dieses einen Rest von Bilirubin. Es blieb ein in Wasser, Weingeist, Aether, Chloroform und verdünnten Säuren unlöslicher, dunkler Körper, das Bilihumin, zurück.

Das **Bilirubin** = $C^{32}H^{18}N^2O^6$ wurde durch wiederholtes Lösen in Chloroform und Fällen durch Weingeist aus der etwas verdunsteten Lösung als amorphes, orangefarbenes Pulver erhalten. Aus der Galle direct dargestellt, erhält man es auch in messbaren Krystallen, von der lebhaft dunkelrothen Farbe der Chromsäure. Unlöslich in Wasser, spurweise löslich in Aether und Alkohol mit goldgelber Farbe. Chloroform löst es schon in der Kälte mit rein gelber bis blassorangerother Farbe. Auch C^2S^4, Benzol, Terpenthinöl und Mandelöl lösen es mit gelber Farbe. In alkalischen Flüssigkeiten löst es sich mit tief orangerother, bei starker Verdünnung gelber Farbe. 30—40,000fach verdünnte Lösungen färben die Haut noch deutlich gelb. Die Alkaliverbindungen des Bilirubins werden von Chloroform nicht aufgelöst. Bilirubinkalk = $CaO,C^{32}H^{17}N^2O^5$ ist frisch gefällt rostfarben, getrocknet metallisch dunkelgrün, zerrieben dunkelbraun.

Vermischt man eine alkalische Bilirubinlösung mit dem gleichen Volumen Weingeist, darauf mit concentrirter Salpetersäure, so geht die gelbe Farbe dieser Lösung zuerst in grün über, wird dann blau, violett, rubinroth und endlich schmutziggelb; wird nicht geschüttelt, so zeigen sich alle diese Farben gleichzeitig schichtenweise übereinander. Die Grenze der Reaction tritt erst bei 80,000facher Verdünnung ein. Das dabei entstehende blaue Pigment lässt sich durch annähernde Neutralisation mit Ammoniak isoliren.

Biliverdin = $C^{32}H^{20}N^2O^{10}$ entsteht bei Einwirkung von Natronlauge und atmosphärischer Luft auf Bilirubin.



$$C^{32}H^{18}N^2O^6 + 2HO + 2O = C^{32}H^{20}N^2O^{10}.$$

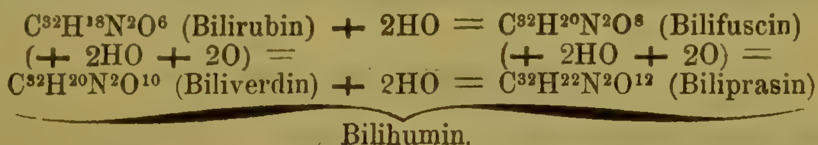
Das Biliverdin löst sich in Weingeist mit prachtvoll blaugrüner Farbe auf und NO^5 färbt diese Lösung erst blau, dann violett, roth und schliesslich schmutzig gelb. Mit Alkalien gibt sie eine grüne Lösung. In Wasser, Aether und Chloroform ist es unlöslich. In den menschlichen Gallensteinen ist das Biliverdin noch nicht fertig gebildet vorhanden.

Biliprasin = $C^{32}H^{22}N^{2}O^{12}$. Grünlichschwarzes Pulver, unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform, sehr leicht in Weingeist mit rein grüner Farbe löslich; durch Ammoniak wird diese Lösung braun (was bei Biliverdin nicht der Fall ist), auf HCl-zusatz wieder schön grün (während eine Bilifuscinlösung dabei braun bleibt).

Bilifuscin = $C^{32}H^{20}N^{2}O^{8}$, durch Aether von anhängenden fetten Säuren befreit, ist ein dunkelbraunes, in's Olivenfarbene ziehendes Pulver, unlöslich in Wasser, Aether, Chloroform; mit tiefbrauner Farbe in Weingeist sehr leicht löslich, ebenso in alkalischen Flüssigkeiten, durch HCl daraus in braunen Flocken fällbar. Gibt mit NO^{5} eine ebenso schöne Pigmentreaction wie Bilirubin.

Bilihumin. Schwarzbraunes Pulver, mit tiefbrauner Farbe in Natronlauge löslich; diese Lösung mit Weingeist und NO^{4}-haltiger NO^{5} vermischt, zeigt einen ganz hübschen Farbenwechsel, namentlich ist das Roth sehr rein und intensiv.

Die Beziehungen dieser Gallenpigmente drückt Städeler durch folgendes Schema aus:



$C^{32}H^{18}N^{2}O^{6}$ (Bilirubin) + 2HO = $C^{32}H^{20}N^{2}O^{8}$ (Bilifuscin)
(+ 2HO + 2O) = (+ 2HO + 2O) =
$C^{32}H^{20}N^{2}O^{10}$ (Biliverdin) + 2HO = $C^{32}H^{22}N^{2}O^{12}$ (Biliprasin)

Bilihumin.

Carminsäuren.

Die Cochenille des Handels, die getrockneten Weibchen der Nopalschildlaus, Coccus Cacti (vergl. Bd. I. S. 482) enthält nach Warren de la Rue als Farbstoff die Carminsäure $C^{28}H^{14}O^{16}$, neben Tyrosin u. a. Stoffen.

Paul Schützenberger erhielt durch fractionirte Fällung neben eigentlicher Carminsäure die nach ihm = $C^{18}H^{8}O^{10}$ ist, noch 3 Oxycarminsäuren nämlich $C^{18}H^{8}O^{12}$ + HO, $C^{18}H^{8}O^{13}$ und $C^{18}H^{8}O^{14}$.

Abscheidung der Carminsäure. Die zerriebene Cochenille wird mit dem 40fachen Gewicht Wasser 20 Minuten lang gekocht, der Auszug nach ¼stündiger Ruhe colirt, decanthirt und mit einer durch etwas Essigsäure angesäuerten Bleizuckerlösung gefällt, der ausgewaschene Niederschlag unter Wasser durch HS zerlegt, das durch Kochen von HS befreite Filtrat abermals mit freie Essigsäure haltiger Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag durch HS zersetzt, das Filtrat eingedunstet, der Rückstand mit siedendem Weingeist ausgezogen, der Auszug zur Fällung eines Restes von PO^{5} mit einer kleinen Menge zurückbehaltenen carminsauren Bleioxyds digerirt, das Filtrat mit Aether vermischt und die geklärte ätherisch-alkoholische Lösung verdunstet, wo reine Carminsäure hinterbleibt (Warren dela Rue).

Eigenschaften der Carminsäure. Purpurbraune, zu schön rothem Pulver zerreibliche, aus amorphen Körnchen bestehende Masse, löslich in Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen, wenig löslich in Aether, von schwach saurer Reaction. Alkalien ändern die carminrothe Färbung in eine purpurrothe um; in der weingeistigen Lösung geben sie purpurrothe Niederschläge. Alaun gibt auf Zusatz von $H^{3}N$ einen prächtig carminrothen Niederschlag. Auch die Salze des PbO, CuO, AgO werden purpurn gefällt, das Kupfersalz = $CuO,C^{28}H^{14}O^{16}$, ist getrocknet bronzefarben, das Silbersalz

scheidet bald metallisches Ag ab. Eine Carminsäurelösung, mit Zn + HCl behandelt, entfärbt sich völlig, nimmt aber an der Luft ihre rothe Farbe wieder an.

Säuren und saure Salze färben den hochrothen Auszug der Cochenille gelbroth, Alkalien blauroth, Fe^2Cl^3 violett, fast tintenartig. Das Pulver der Cochenille schmeckt bitterlich adstringirend. Die Carminsäuren stehen sonach zu den Gerbstoffen in nächster Beziehung.

Die Coccus Cacti leben theils auf der gelbblüthigen Cactus Opuntia, theils auf dem rothblüthigen Cactus coccionellifer. Zu 1 Pfunde Cochenille gehören 70,000 Thierchen.

Ueber die Bereitung des Carmins siehe Handwörterbuch der Chemie Bd. II. S. 84.

Der käufliche Carmin enthält häufig Zinnober, Bleiweiss, Amylum etc. beigemengt.

Eine Auflösung des Carmins in Aetzammoniak dient als schöne rothe Tinte.

Der Carminsäure ähnliche Farbstoffe finden sich in Coccus polonicus (Porphyrophora polonica), nach Berzelius, in Coccus fabae nach Chevreul, in Grana Kermes (von Coccus Ilicis) nach Lassaigne, endlich in Lacdye und Lac-Lac, aus Stocklack (Coccus Lacca und Coccus Ficus) nach Bancroft, John und Berzelius.

Der Purpur der Alten

wurde aus den Purpurschnecken bereitet. Nach Lacaze Duthiers (1860) sind die Secretionsprodukte der Zellen des Mantels von Purpura haemastoma, P. lapillus, Murex brandaris, M. trunculus und Murex erinaceus ursprünglich farblos oder schwach gelblich, werden aber, dem Sonnenlichte ausgesetzt, gelb, grün, blau, violett, zuletzt roth. Das Roth ist fast immer mit Blau gemischt. Während der Entwickelung der Purpurfarbe tritt bei allen purpurliefernden Mollusken ein höchst stinkender Knoblauchgeruch auf (Lacaze Duthiers).

Ueber Murexid siehe später bei der Harnsäure.

IV. Organische Bitterstoffe.

Dem sauren Geschmacke der electronegativen, salzbildenden Verbindungen (der Säuren) und der sauren Salze steht der scharfe, ätzende und brennende Geschmack der alkalischen Basen (der electropositivsten salzbildenden Verbindungen) gegenüber. Der bittere Geschmack kommt sowohl einer Reihe von Alkaloïden, als auch einer Menge von natürlichen und künstlichen salzartigen Verbindungen zu; ja eine gewisse Zahl von schwach sauren, den Gerbsäuren und Adstringentien am nächsten stehenden, organischen Verbindungen zeichnet sich durch Bitterkeit besonders aus. Diesen nichtalkaloïdischen, organischen, bitterschmeckenden Verbindungen von schwach saurer oder von salzartiger Natur gibt man vorzugsweise den Namen Bitterstoffe.

Von gewissen bitterschmeckenden ätherischen Oelen und Camphoren unterscheiden sie sich durch ihre leichte Zersetzbarkeit bei der Destillation; doch gibt es Uebergangsglieder, wie das bittere Marrubiïn, das man wegen seiner Sublimirbarkeit eben so gut einen Campher nennen könnte, als einen Bitterstoff. Von den Harzen unterscheiden sich die Bitterstoffe durch ihre Löslichkeit in Wasser; doch finden sich auch hier zahlreiche Uebergänge. (Die weingeistige Lösung vieler Harze schmeckt ebenfalls bitter; aber wegen Unlöslichkeit der Harze in Wasser bemerkt man an solchen Harzen direkt keinen Geschmack).

Vorkommen. Man hat Bitterstoffe isolirt aus Flechten (z. B. aus Cetraria islandica das Cetrarin), aus Asphodeleen (Aloïn), Coniferen (Pinipikrin), Salicineen (Salicin), Compositen (Absynthiin, Arnicin, Cnicin, Lactucin, Santonin, Tanacetin, Taraxacin), Ericeen (Arbutin, Ericolin), Cruciferen (Myronsäure), Scrophularineen (Digitalin, Gratiolin, Scrophularin), Labiaten (Marrubiin, Scordiin, Teucriin), Solaneen (Physalin), Gentianeen (Gentipikrin, Menyanthin), Rubiaceen (Chinovin, Chinovasäure, Rubian, Ruberythrinsäure), Oleineen (Fraxin, Olivil, Phillyrin, Syringopikrin), Menispermeen (Columbin, Pikrotoxin), Cucurbitaceen (Bryonin, Colocynthin, Elateropikrin, Prophetin), in Hippocastaneen (Aesculin etc.), Euphorbiaceen (Cascarillin), Simarubeen (Quassiin), Aurantiaceen (Hesperidin, Limonin), Pomaceen (Phlorhigin), Amygdaleen (Amygdalin).

Auffallend arm sind die Gräser, Leguminosen, Papaveraceen, Solaneen und Umbelliferen an Bitterstoffen; an ihre Stelle treten bei den drei letzten Familien Alkaloïde, bei der letzten obendrein ätherische Oele und Harze.

Ueber die bittersüssen Bestandtheile der Galle siehe S. 508.

Abscheidung der Bitterstoffe. Sie muss unter Vermeidung jeder energischen Einwirkung der Wärme, freier Säuren und Alkalien geschehen; ebenso müssen dabei die oxydirenden Einflüsse der atmosphärischen Luft und die zersetzenden Einwirkungen von Fermenten fern gehalten werden.

Folgende Methoden sind zur Isolirung der Bitterstoffe in Anwendung gekommen: (Vergl. A. Kromayer, die Bitterstoffe, Erlangen 1861).

1) Der kaltbereitete wässrige Auszug der Pflanzensubstanz wird vorsichtig concentrirt und zum Krystallisiren hingestellt. So gewannen H. und T. Smith das Aloïn aus Barbadoësaloë.

2) Man entzieht dem gepulverten Pflanzentheile das fette Oel durch Auspressen oder durch Aether oder C^2S^4, behandelt das Pulver dann mit Alkohol und verdunstet den Auszug zur Krystallisation. (So bei Amygdalin, Pikrotoxin.)

3) Man entfärbt den weingeistigen Auszug der Pflanzentheile durch Thierkohle und dunstet die bitterstoffhaltige Lösung ab. (So bei Limonin.)

4) Man behandelt den heissbereiteten wässrigen Pflanzenauszug (nach Bley, Hopff, Lebourdois, Schunk, Warrington, Weppen) mit gekörnter, ausgewaschener Knochenkohle, welche neben Farbstoffen auch viele Bitterstoffe in sich aufnimmt, wäscht die abfiltrirte Kohle mit kaltem Wasser und kocht sie mit Weingeist aus, welcher Bitterstoff und Farbstoff auszieht. (So bei Arnicin, Colocynthin, Columbin, Digitalin, Menyanthin, Rubian, Scillitin).

5) Man schüttelt das mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure angesäuerte, oder auch das reine wässrige oder weingeistige Extract des Pflanzenstoffs mit Aether, Chloroform oder Amylalkohol, welche manche Bitterstoffe (z. B. Pikrotoxin) in sich aufnehmen und trennt letztere von dem vorhandenen Fett durch Auskochen des Aetherextracts mit Wasser.

6) Man fällt aus dem wässrigen Pflanzenauszuge durch reine Gerbsäure (Tanninlösung) den Bitterstoff, mengt den ausgewaschenen Niederschlag noch feucht mit feingeschlämmten Bleioxyd, oder besser mit frischgefälltem kohlensauren Bleioxyd, trocknet im Wasserbade und kocht den Trockenrückstand mit Weingeist aus, welcher Bitterstoffe und scharfe Stoffe aufnimmt; Aether löst gewöhnlich aus dem Weingeistextract die scharfen Stoffe, weniger die Bitterstoffe. (Beispiel: Digitalin.)

7) Manche Bitterstoffe werden durch Bleizucker gefällt; durch HS trennt man dieselben vom PbO; der Bitterstoff befindet sich in der vom PbS abfiltrirten wässrigen Lösung.

8) Die nicht durch Bleizucker, aber durch Bleiessig fällbaren Bitterstoffe werden aus dem durch Bleizucker von fällbaren Säuren befreiten wässrigen Pflanzenauszug durch Bleiessig gefällt und der Niederschlag wie unter 7. durch HS von PbO befreit. Nicht immer geht dabei der Bitterstoff in die wässrige Lösung, sondern wird oft vom PbS zurückgehalten; kochender Weingeist entzieht ihm den letzteren. (Beispiel: Ruberythrinsäure.)

9) Die weder durch Bleizucker, noch durch Bleiessig fällbaren Bitterstoffe bleiben in den Mutterlaugen, welche man erhält, wenn die wässrigen Pflanzenauszüge nacheinander mit Bleizucker und Bleiessig behandelt wurden und können durch Behandlung der concentrirten durch HS von Pb befreiten Mutterlauge mit Weingeist und Aether isolirt werden, da viele Bitterstoffe in Aetherweingeist löslich sind.

10) Man kocht die Pflanzentheile mit Kalkmilch aus und fällt aus dem Filtrate durch HCl den Bitterstoff (z. B. Santonin, Chinovin, Chinovasäure).

Gruppirung der Bitterstoffe.

A. Pikroglykoside. Sie geben durch Spaltung Zucker oder einen anderen Süssstoff.

B. Reine Pikride. Sie geben keinen Süssstoff bei Einwirkung von Säuren.

Sowohl die Pikroglykoside als auch die reinen Pikride theilen sich weiter:

1. in Chromogene,
2. in Ozogene,
3. in Retinogene,

je nachdem sie Farbstoffe oder Geruchstoffe (äth. Oel, etc.) oder Harz durch Umwandlung liefern.

Viele Bitterstoffe zählen zu den kräftigsten Arzneimitteln, manche zu den heftigsten Giften, so Anthiarin, Colchicin, Digitalin und Pikrotoxin.

A. Pikroglykoside.

Bitterstoffe, welche durch Spaltung neben anderen Produkten auch Zucker oder einen anderen Süssstoff liefern.

1. Chromogene Pikroglykoside.

Sie geben bei der Spaltung neben einer süssen Substanz Farbstoff.

Viele derselben, namentlich Crocin, Datiscin, Indican, Quercitrin, Rubian und Ruberythrinsäure, wurden schon früher, des Zusammenhangs wegen, bei den Farbstoffen betrachtet (siehe S. 664 u. f.)

Hier sollen nur Aloïn, Colocynthin und Enzianbitter als Hauptbestandtheile bitterer Arzneimittel abgehandelt werden; sie schliessen sich unmittelbar an die Farbstoffe und Chromogene an.

Aloïn.

Formel = $C^{34}H^{18}O^{14}$ + HO (Stenhouse).

Entdeckt von H. und T. Smith, die es zuerst in Krystallen aus Barbadoesaloe abgeschieden.

Die Aloë ist ein altes, schon dem Dioscorides bekanntes Arzneimittel.

Zu ihrer Gewinnung benutzt man:

Aloë vulgaris Lamark (auf Barbados, Curaçao, Jamaica), Aloë socotorina Lam. und A. purpurascens Haw. (auf Socotorah), Aloë spicata Thunb., A. arborescens DeC., A. Lingua Thunb., A. Commelini Willd. (am Cap der guten Hoffnung), A. ferox Lam., A. supralaevis Haw., A. perfoliata Thunb., A. africana Mill., A. plicatilis Ait., A. mitraeformis Lam. u. a.

Der Sitz des grünlichgelben, bitteren Saftes ist auf einzelne Längsreihen zartwandiger, langgestreckter Zellen des sonst mit farblosem Parenchym erfüllten Aloëblattes beschränkt.

Nach den Mittheilungen des Baron von Raders und des Apothekers J. Haaxmann wird zur Gewinnung der Aloë auf Curaçao (Aloë curassavica) die gebblühende Aloë vulgaris Lam. angebaut. Sobald nach der Blüthezeit die Blätter dieser Aloë eine bräunliche Farbe angenommen haben, werden sie abgeschnitten und in geneigte Rinnen gelegt, aus denen dann der ohne Anwendung von Pressen ausfliessende, farbige, bittere Saft in untergestellte Zuber abläuft. Dieser Saft wird in verzinnten Kupferkesseln über freiem Feuer concentrirt, in Kürbisschalen oder Kistchen gegossen und austrocknen gelassen.

Nach J. Haaxmann besitzt der rohe Aloësaft (von A. vulgaris curassavica) einen überaus starken Geruch (nach von Raders dem des Negerschweisses gleichend), ist anfangs gleichartig, scheidet aber bei'm Stehen einen dunkelorangegelben, körnigen Bodensatz von Aloïn ab, über welchem eine durchscheinende, dunkelbraune Flüssigkeit steht.

Ein Zusatz von Wasser trübt die dunkelbraune Flüssigkeit und verwandelt die Aloïnkrystalle in Harzkügelchen. Der mit Wasser vermischte Aloësaft röthet blaues Lacmuspapier; auf Zusatz von HCl wird er hellgelb, durch NO^5 blutroth, durch Gold-

chlorid dunkelpurpurn, durch Fe^2Cl^3 schwarz; Kalilauge färbt ihn braungelb, Ammoniak gelbbraun; Bleizucker und Bleiessig fällen ihn gelb. An der Luft bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten gelassen, liefert er eine matte, undurchsichtige, gelbbraune Aloë, die, mit möglichst wenig Wasser benetzt, unter dem Mikroskope noch viele Aloïnkrystalle zeigt. Dampft man aber den Aloësaft im Wasserbade bei 100° C oder über freiem Feuer ein, so erhält man eine glänzende, in dünnen Splittern durchscheinende, dunkelbraune Aloë von muscheligem Bruch, die unter dem Mikroskope keine Aloïnkrystalle mehr erkennen lässt, da das Aloïn in der Wärme amorph geworden ist (J. Haaxmann 1856). Aehnliches beobachtete Pereira am Safte der Aloë socotorina. Daraus folgt, dass die leberbraunen, undurchsichtigen Aloësorten (Aloë hepatica) kryst. Aloïn enthalten und bei gelinder Wärme bereitet sein müssen, die durchsichtigen, glänzend-rothbraunen bis schwarzbraunen Aloësorten (Aloë lucida, Aloë capensis und socotorina) hingegen ein durch Hitze verändertes amorphes Aloïn enthalten. Dessenungeachtet werden bei medicinischer Anwendung die letzteren Sorten vorgezogen und Robiquet hält das amorph gewordene, durch Luft und Wärme etwas veränderte Aloïn für das stärker purgirende, während Smith fand, dass 2 Gran kryst. Aloïn in dieser Beziehung noch wirksamer waren, als 10 Gran Aloë.

Ulex untersuchte einen natürlichen Aloësaft vom Cap; dieser war syrupartig, schwärzlich-braun, von ungemein kräftigem Geruch, anfangs süsslichem, dann sehr bitteren Geschmack und enthielt 54 Procent in Wasser lösliche und 20 Procent nur im Alkohol lösliche Theile, 4 Procent Eiweiss und Schleim und 22 Procent Wasser.

Handelssorten der Aloë:

I. Undurchsichtige Aloësorten mit kryst. Aloïn:

1) Leberaloë, Aloë hepatica, früher in Griechenland gewonnen, jetzt aus Ostindien zu uns gelangend. Lebhaft leberfarben, auf dem Bruche wenig glänzend, mit schwarzbraunen Streifen, leicht zu rhabarbergelbem Pulver zerreiblich.

2) Barbadosaloë, mehr in's Schwarzbraune, der Bruch matt, ohne dunkle Streifen.

II. Durchsichtige Aloëarten, mit amorphem Aloïn (allein officinell):

1) Aloë lucida seu capensis, Kapaloë. Im durchfallenden Lichte braunroth, im reflectirten Lichte grünlichschwarz, mit splittrigem, glänzenden Bruch, safrangelbem Pulver und bei'm Aufbewahren zu einem compacten Kuchen zusammenfliessend.

2) Aloe socotorina, im durchfallenden Lichte granatroth oder braunroth, sehr zerbrechlich, von glasigem, glänzenden Bruch, leicht zu safrangelbem Pulver zerreiblich.

In kochendem Wasser lösen sich beide Arten von Aloë (I. und II.) und lassen bei'm Erkalten amorphes, harzartiges Aloïn fallen, über welchem eine gelbe Lösung bleibt, von eigenthümlichem, safran- und myrrhenähnlichen Geruch und sehr bitterem Geschmack.

III. Aloëarten, die durch Auskochen der Blätter erhalten werden sollen, von dunkler bis schwarzer Farbe, wie Aloë Mocca und caballina sind vom Arzneigebrauche auszuschliessen.

Darstellung des Aloïns nach H. und T. Smith und Stenhouse. Der kaltbereitete wässrige Auszug der mit Sand zerriebenen Barbadosaloë wird im Vacuum zum Syrup verdunstet und dieser an einem kühlen Orte einige Tage stehen gelassen, nach welcher Zeit er sich in einen Brei körniger Kryställchen verwandelt hat. Durch Pressen zwischen ungeleimtem Papier und Umkrystallisiren aus Weingeist, wobei man Erwärmung über 65° C. vermeidet, wird das Aloïn gereinigt.

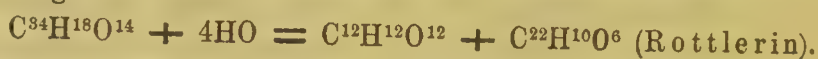
Eigenschaften des Aloïns. Schwefelgelbe, zarte Prismen von anfangs süsslichem, dann bitteren Geschmack und neutraler Reaction; wenig löslich in kaltem Wasser und Weingeist, leicht in der Wärme darin löslich zu blassgelben Flüssigkeiten. Alkalien färben die Lösungen orangegelb und bei Luftzutritt wird die Farbe rasch dunkler. Kalte rauchende Salpetersäure löst das Aloïn mit rother Farbe. Aloïn wird durch die meisten Metallsalze nicht gefällt; nur Bleiessig gibt in concentrirter Aloïnlösung einen tief

gelben Niederschlag. Bei'm Erhitzen über 100° C. verwandelt sich das Aloïn in braunes Harz.

Spaltungsprodukte der Aloë. Aus Aloë socotorina erhielt Groves durch Eindunsten der schwach mit HCl angesäuerten Lösung im Wasserbade einen Syrup, der nach 8 Tagen gelbe Krystalle (10 Procent der Aloë betragend) absetzte.

Rochleder und Czumpelick erhielten bei'm Destilliren von Aloë socotorina mit verdünnter Natronlauge ein Destillat, welches kleine Mengen einer flüchtigen Basis und ein blassgelbliches, dickflüssiges, angenehm (nach Kiefernholz) riechendes, ätherisches Oel enthielt. Die alkalische Aloëlösung, mit Schwefelsäure angesänert und mit Aether geschüttelt, gibt an diesen einen krystallisirenden gelben Körper ab, dessen ätherische Lösung durch H^3N carminroth wird.

Rochleder betrachtet diesen Körper für identisch mit Anderson's Rottlerin (siehe S. 680) und vermuthet, dasselbe entstehe aus Aloïn nach der Gleichung:



$$C^{34}H^{18}O^{14} + 4HO = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{22}H^{10}O^{6} \text{ (Rottlerin).}$$

Nach E. Kossmann ist der in Wasser und in Alkohol lösliche Theil der Capaloë, die „lösliche Aloë" (das Aloïsin von Pereira) eine gelbe amorphe Masse $= C^{34}H^{24}O^{20}$. Mit verdünnter SO^3 gekocht, spaltet sie sich in Zucker (15,8 Procent) und zwei harzartige Säuren, die Aloëresinsäure $= HO,C^{30}H^{15}O^{13}$ (löslich in Aether) und die Aloëretinsäure $C^{30}H^{17}O^{15}$ (unlöslich in Aether); begleitet werden sie von einem Zersetzungsprodukte, dem indifferenten Aloëretin.

Der in kaltem Wasser unlösliche Theil der Aloë capensis hat nach Kossmann nahezu dieselbe Zusammensetzung, wie der lösliche Theil; er spaltet sich bei'm Kochen mit verdünnter SO^3 in alkoholischer Lösung in Zucker (16 Procent) und in zwei Harze, die Aloëresininsäure $C^{30}H^{16}O^{12}$ (löslich in Aether) und die Aloëretininsäure $= C^{30}H^{18}O^{16}$ (unlöslich in Aether). Hlasiwetz erhielt bei'm Schmelzen der Aloë mit KO,HO Orçin.

Oxydationsprodukte der Aloë. Bei'm Kochen der Aloë mit Salpetersäure entstehen nacheinander Aloëtinsäure $= C^{14}H^2(NO^4)^2O^2 + HO$ (ein orangefarbenes, krystallinisches Pulver, wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, in NaO-lauge mit rother, in H^3N mit violetter Farbe löslich), Chrysamminsäure, Pikrinsäure und Oxalsäure.

Die **Chrysamminsäure** $= C^{14}H^2(NO^4)^2O^4 = HO,C^{14}H^2(NO^4)^2O^3$ (Schunck) ist ein kryst. oder amorphes gelbes Pulver, von bitterem Geschmack, schmilzt bei'm Erhitzen unter starker Gasentwickelung, Verbreitung gelber Dämpfe und Verpuffung, ist wenig löslich in kaltem, leichter löslich in kochendem Wasser mit purpurrother Farbe, leicht löslich in Alkohol und Aether. Chrysamminsaures Kali bildet goldgrüne Blättchen, chrysamminsaurer Baryt einen zinnoberrothen, chrysamminsaures Silberoxyd einen dunkelvioletten Niederschlag. Mit Alkalien gekocht, gibt die Chrysamminsäure schwarzbraune Lösungen (Chrysatrinsäure). In schwefelkaliumhaltiger Kalilauge gelöst und damit erhitzt, gibt die Chrysamminsäure eine blaue Lösung, aus welcher sich indigblaue, fast schwarze Krystalle von Hydrochrysamid $= C^{14}H^6N^2O^6$ abscheiden, die bei'm Erhitzen blaue Dämpfe, ein kryst. blaues Sublimat und Ammoniak geben, in Wasser unlöslich sind, in Weingeist nur wenig, aber leicht löslich in alkalischen Laugen und daraus durch Säuren wieder gefällt werden.

Anwendung der Aloë. Innerlich, als Pulver, Extract und Tinctur.

Colocynthin (Coloquintenbitter).

In den Coloquinten (von Cucumis Colocynthis) von Walz (1858) entdeckt.

Darstellung. Die zerkleinerten Coloquinten werden 4—5mal nacheinander mit Weingeist von 0,840 spec. Gew. ausgezogen und die vereinigten Auszüge durch Destillation und schliessliches Eindampfen im Wasserbade völlig vom Weingeist befreit. Das trockene Weingeistextract wird mit kaltem Wasser ausgezogen, der Auszug erst mit Bleizucker, dann mit Bleiessig ausgefällt und aus dem durch HS von PbO befreiten Filtrate das Colocynthin durch wässrige Tanninlösung niedergeschlagen. Das mit Wasser gewaschene gerbsaure Colocynthin wird in gewöhnlichem Weingeist gelöst, durch vorsichtigen Zusatz von Bleiessig die Gerbsäure ausgefällt, das Filtrat durch HS von PbO befreit, mit reiner Knochenkohle digerirt und die davon abfiltrirte goldgelbe Colocynthinlösung bei gelinder Wärme verdunstet. Durch Behandlung des Colocynthins mit wasserfreiem Aether entzieht man ihm etwas anhängendes Fett.

Eigenschaften. Amorphe, licht schwefelgelbe, luftbeständige Stückchen, leicht zu weisslichgelbem Pulver zerreiblich. Löst sich in 8 Theilen kalten und 6 Theilen siedenden Wasser, in 10 Theilen absoluten Alkohol und in 6 Theilen gewöhnlichen Weingeist zu goldgelben Flüssigkeiten. Bei'm Verdampfen der kaltbereiteten wässrigen Lösung scheidet es sich in gelben öligen Tröpfchen aus. Unlöslich in Aether; dieser fällt es aus der alkoholischen Lösung. Gerbsäure fällt aus der wässrigen Lösung schneeweisses hydratisches, gerbsaures Colocynthin, das sehr schnell zu gelbem Harz zusammensinkt. Keine Farbenänderung durch Fe^2Cl^3, keine Fällung durch PbO-, Hg^2O-, HgO- und AgO-Salze. Mit verdünnter Salzsäure oder SO^3 längere Zeit gekocht, wird das Colocynthin $C^{56}H^{42}O^{23}$ in Zucker und Colocyntheïn $C^{44}H^{32}O^{13}$ zerlegt. Das letztere fällt in weissen, bald gelb werdenden, harzigen Flocken nieder, während die Flüssigkeit grasgrün erscheint. Das Colocyntheïn ist löslich in Aether.



$$C^{56}H^{42}O^{23} + 2HO = C^{44}H^{32}O^{13} + C^{12}H^{12}O^{12}.$$

Das bittere Colocynthin wird begleitet: von noch drei gelben bitteren, harzigen Substanzen, von einem farblosen, geschmacklosen, krystallisirbaren Harze (Colocynthitin), von Fetten, Gummi, Schleim u. s. w. (Walz).

Enzianbitter.

Syn.: Pikrogentianin. Gentiopikrin. Gentipikrin.

Formel $= 2(C^{40}H^{30}O^{24}) + 3HO$.

Entdeckt 1861 von A. Kromayer.

Vorkommen. In den Wurzeln von Gentiana lutea L. (Rad. Gentianae rubrae).

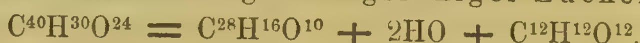
Darstellung. Das weingeistige Extract der frisch gesammelten rothen Enzianwurzel wird mit Wasser aufgenommen und die Lösung mit gekörnter Knochenkohle geschüttelt, welche das Enzianbitter in sich aufnimmt. Die Kohle wird jetzt abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen, bei gelinder Wärme getrocknet und mit 80procentigem Weingeist ausgekocht. Von dem filtrirten Auszuge wird der Weingeist abdestillirt, der wässrig gewordene Rück-

stand mit Bleioxyd erwärmt, filtrirt, mit HS behandelt, zum Syrup eingedampft und dieser mit Aether geschüttelt; das Enzianbitter scheidet sich in Krystallen aus.

Eigenschaften des Enzianbitters. Farblose, strahlig vereinigte Nadeln, die durch Verwitterung oder Trocknung bei 100° C. gegen 2,5 Procent Wasser verlieren und weiss werden. Von rein und stark bitterem Geschmack. Sehr leicht löslich in Wasser zu farbloser, völlig neutraler Flüssigkeit, ohne den grüngelben Schiller der Enzianwurzelauszüge. Es ist schwer löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Die concentrirte wässrige Lösung bildet einen Syrup, der bei längerer Ruhe Krystalle abscheidet. Schmilzt zwischen 120° und 125° C. und zersetzt sich in stärkerer Hitze unter Caramelgeruch.

Aetzammoniak löst das Enzianbitter farblos; erhitzt färbt sich die Lösung damit citronengelb, welche Farbe auch bei'm Ansäuern derselben bleibt.

Concentrirte Schwefelsäure löst es farblos; bei'm Erwärmen tritt carminrothe Färbung ein. Fe^2Cl^3 bringt in einer Lösung des Enzianbitters keine auffallende Färbung hervor. Mit verdünnten Säuren (HCl, SO^3, Oxalsäure, Essigsäure) erhitzt, färbt sich die anfangs farblose Lösung gelbbraun und scheidet hellgelbbraune Flocken von Gentigenin $C^{28}H^{16}O^{10} + 2HO$ aus, während 32 bis 40 Procent gährungsfähiger Zucker gelöst bleiben.



$$C^{40}H^{30}O^{24} = C^{28}H^{16}O^{10} + 2HO + C^{12}H^{12}O^{12}.$$

Das **Gentigenin** ist ein gelbbraunes, neutrales, luftbeständiges Pulver, von bitterem Geschmack, leicht zu brauner Flüssigkeit schmelzend. Wenig löslich in Wasser; in siedendem Wasser ballt es sich zu zähem Harz zusammen. Leicht löslich in Weingeist und Aether-Weingeist mit gelbbrauner Farbe, welche durch Knochenkohle nicht hinweggenommen wird. Alkalien lösen es mit dunkelbrauner Farbe, Mineralsäuren fällen es daraus in hellbraunen Flocken. Aus ammoniakalischem AgO,NO^5 wird durch Gentigenin metallisches Ag reducirt.

Weder Fe^2Cl^3 noch Bleisalze geben damit Reactionen.

Gelbes Gentianin, geschmackloser Farbstoff des rothen Enzians.

Syn.: Gentisin, Gentisinsäure, Gentiansäure, Xanthogentianin.

Formel $= C^{28}H^{10}O^{10}$ (Baumert).

Entdeckt 1822 von Henry und Caventou; dann von Leconte, H. Trommsdorff und Baumert untersucht.

Darstellung. Die gepulverte Enzianwurzel wird mit kaltem Wasser ausgezogen, getrocknet und mit Alkohol erschöpft. Nach Entfernung des Alkohols bleibt ein braunes, bitteres, sauerreagirendes Extract, das mit kaltem Wasser aufgenommen, den unreinen Farbstoff als hellbraune Flocken zurücklässt. Aether nimmt daraus das Fett auf und aus der alkoholischen Lösung krystallisirt dann der reine Farbstoff.

(Aus 20 Pfunden getrockneter Rad. Gentianae rubrae erhält man nur 1 Drachme reines Gentianin. Baumert.)

Eigenschaften. Feine, gelbe, geschmacklose Nadeln, löslich in 3630 Theilen Wasser von 16° C., leicht löslich in Alkohol, Aether und wässrigen Alkalien zu goldgelben Flüssigkeiten. Ohne Wirkung auf Pflanzenfarben. Sublimirt unzersetzt bei 300° bis 340° C.; die gelben Dämpfe verdichten sich zu feinen gelben Nadeln. Gentianin reducirt aus Silberoxyd metallisches

Silber. Es verbindet sich mit Basen und Säuren, ohne Abgabe von Wasser. Gentianin-Eisenoxyd ist ein rothbrauner Niederschlag. Concentrirte HO,SO^3 löst es mit gelber Farbe. Auch nach tagelangem Kochen mit verdünnter SO^3 gibt es keinen Zucker.

Salpetersäure von 1,43 spec. Gewicht löst es mit prächtig dunkelgrüner Farbe; Wasser fällt daraus das pulvrige, dunkelgrüne Nitrogentisin $C^{28}H^8(NO^4)^2O^{10} + 2HO$, das in Alkalien mit kirschrother Farbe löslich ist. Mit KO, Cr^2O^6 und SO^3 erhitzt, liefert das Gentianin Ameisensäure und Kohlensäure.

2. Ozogene Pikroglykoside.

Bitterstoffe, welche durch Spaltung Zucker und ätherisches Oel liefern.

Amygdalin.

Formel + $C^{40}H^{27}NO^{22} + 6HO$ (aus wässriger Lösung krystallisirtes); $C^{40}H^{27}NO^{22} + 4HO$ (aus Weingeist krystallisirtes, oder über HO,SO^3 getrocknetes); $C^{40}H^{27}NO^{22}$ (bei 100° bis 120° C. getrocknetes Amygdalin).

Aequivalent des letzteren = 457.

Entdeckt 1830 von Boutron, Chalard und Robiquet; genau untersucht 1835 von Liebig und Wöhler.

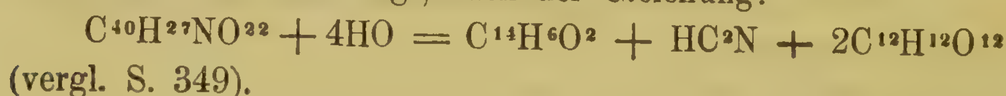
Vorkommen. In den bitteren Mandeln, in Aprikosen-, Kirsch- und Pfirsichkernen, in den Blättern von Prunus Laurocerasus, der Rinde von Prunus Padus, der Rinde, den Blättern und jungen Trieben von Sorbus aucuparia, S. hybrida und S. torminalis, in Amelanchier und Cotoneaster; kurz, in Pflanzen der Fam. Amygdaleae und Pomaceae. Nach Wicke dient das im Herbste in den letztgenannten Pflanzen abgelagerte Amygdalin im Frühjahre zur Zellbildung.

Abscheidung. Man befreit die zerstossenen bitteren Mandeln durch kaltes Pressen und durch Aether von fettem Oel und kocht sie 4mal nacheinander mit starkem Weingeist aus. Die erste Abkochung setzt beim Erkalten Amygdalinkrystalle ab, die man sammelt. Von sämmtlichen Auszügen wird der Weingeist abdestillirt und die rückständige Lösung in einem hohen, verschliessbaren Glascylinder mit dem 5—6fachen Volumen Aether geschüttelt. In der Ruhe entstehen 3 Schichten, deren unterste reich an Zucker ist; die mittlere besteht aus einem Brei von Amygdalin,

die obere ist eine gelbe, ätherische Lösung von Harz. Letztere hebt man ab, bringt dann den Amygdalinbrei auf Fliesspapier, presst ihn aus und krystallisirt aus heisser weingeistiger Lösung um. Die Reste von fettem Oel entfernt man durch Aether. 48 Unzen bittere Mandeln geben etwa 1 Unze Amygdalin (Liebig und Wöhler).

Eigenschaften. Das Amygdalin mit 6HO bildet zarte, farblos durchsichtige Prismen, die durch Verwitterung undurchsichtig und weiss werden; das mit 4HO bildet perlmutterglänzende, feine Krystallblättchen. Es ist ohne Geruch (nicht flüchtig) und von schwach bitterem Geschmack. Leicht löslich in Wasser, löslich in 240 Theilen Weingeist von 94 Vol. Proc., unlöslich in Aether. Neutral; indifferent gegen Metallsalze. Linksdrehend. In concentrirter HO,SO^3 mit purpurrother Farbe löslich.

Durch Emulsin wird das Amygdalin in Bittermandelöl, Blausäure und Zucker zerlegt, nach der Gleichung:



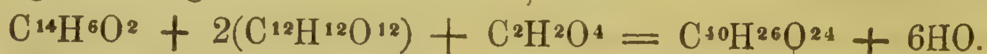
$$C^{40}H^{27}NO^{22} + 4HO = C^{14}H^6O^2 + HC^2N + 2C^{12}H^{12}O^{12}$$

(vergl. S. 349).

Aus 17 Gran Amygdalin (wasserfreiem) entsteht 1 Gran Blausäure.

Dieselben Zersetzungsprodukte erhält man bei'm Kochen des Amygdalins mit verdünnter HCl; der Geruch nach Bittermandelöl tritt aber erst hervor, nachdem die HCl mit NaO-lauge neutralisirt worden ist. Ein Theil der Blausäure zerfällt dabei in H^3N und Ameisensäure.

Mit Barytwasser gekocht, liefert das Amygdalin Ammoniak und syrupartige Amygdalinsäure $C^{40}H^{26}O^{24} + HO$, welche als aus Bittermandelöl, Zucker und Ameisensäure zusammengesetzt angesehen werden kann, denn



$$C^{14}H^6O^2 + 2(C^{12}H^{12}O^{12}) + C^2H^2O^4 = C^{40}H^{26}O^{24} + 6HO.$$

Mit MnO^2 und HO,SO^3 destillirt, gibt das Amygdalin Bittermandelöl, Benzoësäure, Ameisensäure, C^2O^4 und H^3N. Man kann das Amygdalin als eine Verbindung ansehen, die der Formel $2C^{12}H^{11}O^{11} + C^{14}H^5C^2N$ entspricht.

Anwendung. Zur Darstellung einer Mixtur von constantem Blausäuregehalt. Man löst hierzu 1 Gran Amygdalin in 3 Unzen Süssmandelemulsion auf. Jede Unze dieser Mixtur entspricht 1 Gran medicinischer Blausäure der Pharm. bor. ed. VI. (Liebig).

(Denn 34 Gran Amygdalin = 2 Gran HCy; also 1 Gran Amygdalin = $^1/_{17}$ Gran HCy in 3 Unzen Mixtur, oder $^1/_{51}$ Gran HCy in 1 Unze, d. i. annähernd $^2/_{100}$ Gran HCy.

Myronsäure.

Entdeckt von Bussy (1840); von W. Lange und H. Ludwig (1860) als Glykosid erkannt; zuletzt von H. Will und W. Körner ausführlich untersucht (Ann. Ch. u. Pharm. März 1863).

Vorkommen. Im schwarzen Senfsamen (von Sinapis nigra L. Brassica sinapoides Roth), als Kalisalz.

Abscheidung des myronsauren Kalis nach Ludwig u. Lange. Der gestossene schwarze Senf wird, ohne ihm vorher das fette Oel zu entziehen, zweimal nacheinander, jedesmal mit seinem $1^1/_2$ fachen Gewichte Weingeist von 80 Volumenprocent ausgekocht, das rückständige Senfpulver, 2mal hintereinander mit kaltem Wasser extrahirt und der wässrige Auszug zum Syrup verdampft. Letzterer wird mit Weingeist ausgekocht, die bei'm Erkalten sich trübende Flüssigkeit filtrirt und concentrirt. Aus derselben scheiden sich in der Ruhe nadelförmige Krystalle von myronsaurem Kali aus, welche umkrystallisirt völlig weiss werden. Aus 3 Civilpfund schwarzen Senfsamen erhält man gegen 7,5 Gramme myronsaures Kali.

2) Nach H. Will und Körner. Zwei Pfund des gepulverten, nicht entölten, schwarzen Senfsamens werden im Glaskolben mit $2^1/_2$ bis 3 Pfund Weingeist von 80 bis 85 Volumenprocent im Wasserbade im Sieden erhalten, bis etwa $^1/_2$ Pfund Weingeist überdestillirt ist, dann heiss ausgepresst. Der Rückstand wird noch einmal in gleicher Weise behandelt, dann im Wasserbade scharf getrocknet und zerrieben. Der gegen 660—670 Gramme wiegende Presskuchen wird nun etwa 12 Stunden lang mit dem 3fachen Gewicht kalten, destillirten Wasser macerirt, der Auszug abgepresst und der Rückstand noch einmal mit seinem doppelten Gewicht Wasser etwa 2 Stunden lang behandelt. Die wässrigen Auszüge werden mit einer kleinen Menge gut ausgewaschenen, aufgeschlämmten kohlensauren Baryts vermischt (um Bildung freier SO^3 und hierdurch veranlasste Zersetzung des myronsauren Kalis zu verhüten) und im Wasserbade rasch zum Syrup verdampft. Dieser wird in einem Kolben mit 3 bis 4 Pfund Weingeist von 85 Volumenprocent im Wasserbade zum Sieden erhitzt, der gelbliche Auszug abfiltrirt und die rückständige zähe Masse nochmals mit 2 Pfund Weingeist gekocht. Die vereinigten weingeistigen Auszüge überlässt man in einem bedeckten Gefässe 24 Stunden der Ruhe, filtrirt sie von dem gebildeten Niederschlage ab, entfernt den Weingeist durch Destillation und überlässt die filtrirte wässrige Lösung auf flachen Tellern der Krystallisation. Der gelbbraune Syrup erstarrt bei wärmerer Witterung nach 4 bis 5 Tagen, im Winter nach 8 Tagen zu einer, aus kleinen, harten Nadeln bestehenden Krystallmasse, die man mit 75 procentigen Weingeist zu dünnem Brei anrührt und zwischen feiner Leinwand stark auspresst. Die fast weisse Masse krystallisirt man so oft aus 84—90 procentigem Weingeist um, bis die Krystalle auch nach dem Trocknen völlig weiss erscheinen. 2 Pfund Senfsamen liefern so 5 bis 6 Gramme myronsaures Kali.

Abscheidung der Myronsäure aus dem myronsauren Kali. Man entfernt aus der concentrirten wässrigen Lösung des Salzes das Kali durch Weinsäure unter Zusatz von 5 bis 6 Volumen absoluten Alkohols, verwandelt die Myronsäure durch Digestion mit frischgefällten BaO,CO^2 in myronsauren Baryt und schafft daraus den Baryt durch eben genügende verdünnte SO^3 hinweg.

Eigenschaften der Myronsäure. Sie bildet einen farblosen, geruchlosen, sauer reagirenden Syrup von bitterem Geschmack, leichtlöslich in Wasser und Weingeist, kaum löslich in Aether. Zersetzt sich bei anhaltendem Kochen ihrer wässrigen Lösung unter Entwickelung von HS. Ihre Salze besitzen bitterlichen Geschmack und liefern, mit Myrosyn und Wasser hingestellt, ätherisches Senföl (Bussy).

Eigenschaften des myronsauren Kalis.

Formel $= KO,C^{20}H^{19}NS^{4}O^{16} = KO,S^{2}O^{4},2HO + C^{6}H^{5},C^{2}NS^{2} + C^{12}H^{12}O^{12}$ (H. Ludwig und W. Lange 1860) hingegen $KO,C^{20}H^{18}NS^{4}O^{19} = KO,HO,S^{2}O^{6} + C^{6}H^{5},C^{2}NS^{2} + C^{12}H^{12}O^{12}$ (H. Will und W. Körner 1863).

Das Salz krystallisirt aus Wasser in völlig durchsichtigen, glasglänzenden, kurzen, rhombischen Säulen; aus Weingeist in kleinen, weissen, wawellitartig gruppirten, seideglänzenden Nadeln, die bei 100° C. nichts an Gewicht verlieren. Völlig geruchlos, von kühlend bitterem Geschmack. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerlöslich in schwachem Weingeist, fast unlöslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform. Die Lösungen reagiren neutral und sind inactiv gegen polarisirtes Licht. Die verdünnte wässrige Lösung des myronsauren Kalis, mit Myrosyn, oder mit dem frisch bereiteten, wässrigen Auszug von weissem Senfsamen gemischt, zersetzt sich binnen kurzer Zeit. Die anfangs klare und völlig neutrale Mischung trübt sich und nimmt saure Reaction und einen Geruch nach ätherischem Senföl an; sie enthält nun reichlich ätherisches Senföl, Schwefelsäure (saures schwefelsaures Kali) und Zucker. Die Trübung besteht aus freiem Schwefel und einer unlöslichen organischen Substanz, die sich wohl aus dem Myrosyn gebildet hat.

Weder Emulsin (wässriger Auszug süsser Mandeln), noch Bierhefe, noch Speichel bewirken solche Zersetzung des myronsauren Kalis.

Ammoniakalische Bleizuckerlösung gibt in der wässrigen Lösung des myronsauren Kalis einen gelblichweissen, amorphen Niederschlag von myronsaurem Bleioxyd; wird letzteres unter Wasser durch HS zersetzt, so erhält man ein Gemenge von PbS mit S und in Lösung gährungsfähige Myronsäure, gemengt mit Traubenzucker und freier Schwefelsäure.

Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in einer wässrigen Lösung des myronsauren Kalis anfangs weisse Trübung, später käsigen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Senföl-Silberoxyd $= 2AgO,C^{6}H^{5},C^{2}NS^{2}, S^{2}O^{6} = C^{8}H^{5}Ag^{2}NS^{4}O^{8}$ und in Lösung findet sich reichlich Traubenzucker. Diese Silberoxydverbindung entwickelt bei gelinder Erhitzung reichlich ätherisches Senföl (und wohl auch Cyanallyl), während ein Gemenge von AgS und AgO,SO^{3} hinterbleibt; eine ähnliche Zersetzung erfolgt schon bei'm Sieden mit Wasser. Ebenso entwickelt sich reichlich Senföl bei Digestion der Silberoxydverbindung mit wässrigem Chlorbaryum. Unter Wasser mit Zinkfeile kalt zusammengebracht, gibt die Verbindung metallisches Silber, schwefelsaures Zinkoxyd und reichlich ätherisches Senföl. Mit verdünnter Salzsäure kalt behandelt, entsteht Chlorsilber, und freie Schwefelsäure, ohne dass HS oder Senföl frei wird. Die Silberoxydverbindung $2AgO,C^{8}H^{5}NS^{2},S^{2}O^{6}$, unter Wasser durch HS zerlegt, gibt ein Gemenge von AgS + S und in Lösung Schwefelsäure und Cyanallyl $C^{8}H^{5}N = C^{6}H^{5}C^{2}N$, das durch Destillation daraus isolirt werden kann. Auch bei mehrtägigem Erhitzen der wässrigen Lösung des myronsauren Kalis in zugeschmolzener Röhre bei 110° bis 120° C. bildet sich Cyanallyl, neben HS und S, aber kein ätherisches Senföl.

Wird myronsaures Kali mit verdünnter Salzsäure gekocht, so entwickelt es anhaltend HS und in Lösung findet man Salmiak, Zucker und Schwefelsäure (der Hälfte des Schwefelgehalts des myronsauren Kalis entsprechend).

In rauchender Salzsäure gelöst, darauf mit Wasser verdünnt, gibt das myronsaure Kali eine farblose Lösung, die durch BaCl reichlich gefällt, aber durch Fe^2Cl^3 nicht geröthet wird.

Mit Zink und Salzsäure behandelt, entwickelt das myronsaure Kali schon in der Kälte anhaltend Schwefelwasserstoffgas.

Kalilauge von 1,28 specifischem Gewicht, mit trocknem myronsauren Kali in Berührung gebracht, erhitzt sich von selbst bis zum Sieden; dabei färbt sich die Mischung braunroth, entwickelt gleich anfangs den Geruch nach ätherischem Senföl, sodann auch den des Ammoniaks und des Cyanallyls. In Lösung finden sich Zucker und Schwefelsäure und Bleizucker gibt in der mit Wasser verdünnten Mischung einen braunrothen, nach dem Sieden grauschwarzen Niederschlag.

Barytwasser wirkt kalt auf myronsaures Kali nicht ein. Erhitzt man dasselbe aber mit wenig BaO-wasser zum Sieden, so entsteht sogleich ein Niederschlag von BaO,SO^3 unter reichlicher Entwickelung von ätherischem Senföl. Vermischt man eine wässrige Lösung des myronsauren Kalis mit überschüssigem Barytwasser und erwärmt gelinde, so entsteht nach kurzer Zeit ein Niederschlag von BaO,SO^3, der aus 100 Theilen myronsauren Kali (welches 15,65 Procent Schwefel enthält) 7,7 bis 7,8 Theilen Schwefel entspricht, d. h. halb so viel, als das myronsaure Kali S enthält. Die von BaO,SO^3 abfiltrirte alkalische Lösung riecht nicht im Mindesten nach Senföl und zeigt nach Behandlung mit C^2O^4 in gelinder Wärme noch einen Barytgehalt. Ammoniakalischer Bleizucker erzeugt darin einen reichlichen, flockigen, weissen Niederschlag, leichtlöslich in Essigsäure, der bei'm Erhitzen sich schwärzt, ohne Senföl zu entwickeln.

Erwärmt man die mit überschüssigem Barytwasser vermischte Lösung des myronsauren Kalis einige Zeit, so beobachtet man eine Ammoniakentwickelung und findet in der vom BaO,SO^3 abfiltrirten Lösung BaS und Zucker.

Der durch Spaltung aus myronsaurem Kali erhaltene Zucker ist reiner krystallisirbarer Rechtstraubenzucker $C^{12}H^{12}O^{12} + 2HO$.

Die bei der Senfölgährung beobachtete Abscheidung von Schwefel rührt von einer Weiterzersetzung des gebildeten Schwefelcyanallyls (ätherischen Senföls) in Cyanallyl und Schwefel her.

Die mitgetheilten Reactionen sprechen für das Vorhandensein von Schwefelsäure in dem von H. Will und W. Körner untersuchten myronsauren Kali. Die folgenden, von H. Ludwig und W. Lange beobachteten Reactionen lassen auf die Existenz von schwefliger Säure in dem von ihnen ohne Mithülfe von BaO,CO^2 abgeschiedenen myronsauren Kali schliessen. Die wässrige Lösung des letzteren gibt mit salpetersaurem Hg^2O anfangs keine Reaction, bald jedoch entsteht ein grauer Niederschlag von metallischem Quecksilber; Quecksilberchlorid trübt die Lösung in der Kälte nicht, bei'm Erwärmen trübt sich das Gemisch durch Abscheidung von Calomel; endlich Zinnchlorür bildet mit wässriger Lösung des myronsauren Kalis Zinnsulfür unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas.

Myronsaurer Baryt = $BaO,C^{20}H^{18}NS^4O^{19}$ (Will und Körner), bildet leichtlösliche, durchsichtige, tafelförmige Krystalle, die getrocknet milchweiss werden, in der Hitze ätherisches Senföl entwickeln und schwefelsauren Baryt hinterlassen.

Die Myronsäure bietet Analogien mit den Eiweisskörpern dar, die ebenfalls mit Basen verbindbar sind und den Schwefel theils anoxydisch, theils oxydirt enthalten.

Salicin.

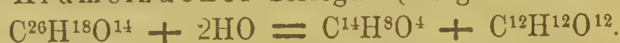
Formel $= C^{26}H^{18}O^{14}$. Aequivalent = 286.

Entdeckt 1830 von Leroux; von Piria 1839 als Glykosid erkannt.

Vorkommen. In der Rinde von Salix alba (vitellina), fissa, amygdalina, Helix (darin zu 4 Proc. nach Herberger), viminalis, incana, pentandra und praecox; auch in den jungen Zweigen, weiblichen Blüthen und Blättern (nicht in den herstlich rothen Blättern) mehrer Weidearten. Die Rinde 2—3jähriger Zweige liefert davon am meisten. Auch in den Rinden von Populus alba, graeca und tremula, neben Populin; in den Blüthenknospen von Spiräa Ulmaria und nach Wöhler in kleiner Menge im Castoreum canadense.

Darstellung. Bitterschmeckende Weidenrinde wird 3 Mal nach einander mit Wasser ausgekocht, die Abkochungen werden auf ein kleineres Volumen eingedampft, für je 6 Theile Weidenrinde mit 1 Theil feingemahlener Bleiglätte vermischt, damit 24 Stunden lang digerirt, filtrirt, mit HS von gelöstem PbO befreit und zum Syrup eingedampft; aus diesem krystallisirt das Salicin in der Ruhe heraus und wird durch Umkrystallisiren gereinigt (Duflos).

Eigenschaften. Das Salicin krystallisirt in Formen des 2 gliedrigen Systems, in weissen, glänzenden Blättchen oder Nadeln, ohne Geruch, von sehr bitterem, weidenrindenartigen Geschmack. Es ist luftbeständig, neutral und von 1,43 specifischem Gewicht. Schmilzt bei 198° C., zerlegt sich bei 260° C. unter Verbreitung eines Geruchs nach salicyliger Säure und Caramel. Linksdrehend. Löst sich in 18 Theilen Wasser bei 20° C., auch in Weingeist, nicht in Aether. Eine heissgesättigte Salicinlösung wird durch Bleiessig gefällt, als $4PbO,C^{26}H^{14}O^{10}$. Verbindet sich nicht mit Säuren (doch befindet sich natürlich eine Verbindung des Salicins mit Benzoësäure, das sogenannte Populin; siehe S. 709). Wird durch Emulsin in wässriger Lösung bei 40° C. nach 10 bis 12 Stunden in Saligenin und Krümelzucker zerlegt. (Vergl. S. 374 und 375).



$$C^{26}H^{18}O^{14} + 2HO = C^{14}H^{8}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{12}.$$

Mit verdünnter SO^3 oder HCl erhitzt, erleidet das Salicin dieselbe Spaltung, doch geht bei längerer Erhitzung das Saligenin $C^{14}H^{8}O^{4}$ in Saliretin $C^{14}H^{6}O^{2}$ über.

Gemischter Mundspeichel wirkt auf Salicin bei 38° bis 40° C. wie Emulsin. Bierhefe, bei Gegenwart von NaO,C^2O^4, verwandelt Salicin in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nach 3 Wochen in Saligenin und salicylige Säure. Nach Salicingenuss findet man im Harne neben unverändertem Salicin auch Saligenin, salicylige und Salicylsäure.

Mit kalter concentrirter Schwefelsäure gibt Salicin eine purpurrothe Lösung, aus welcher Wasser Rutilin als dunkelrothes Pulver abscheidet.

Mit KO,Cr^2O^6 und HO,SO^3 erhitzt, liefert das Salicin salicylige Säure, Ameisensäure und Kohlensäure. Mit KO,HO geschmolzen, gibt es salicylsaures, oxalsaures und kohlensaures Kali und bei stärkerer Hitze Phenol. (Vergl. S. 376 und 377).

Bei Einwirkung der Salpetersäure entstehen aus dem Salicin je nach der Stärke der Säure und der Dauer der Einwirkung:

Helicoïdin, Helicin, Nitrosalicylsäure (siehe S. 378) Pikrinsäure und Oxalsäure.

Das Helicoïdin $= C^{52}H^{34}O^{28}$ bildet nadelförmige Krystalle, die durch Emulsin in Saligenin, salicylige Säure und Krümelzucker zerlegt werden $C^{52}H^{34}O^{28} + 4HO = C^{14}H^{8}O^{4},C^{14}H^{6}O^{4} + 2(C^{12}H^{12}O^{12})$.

Das Helicin $= C^{26}H^{16}O^{14}$ bildet schwach bittere, geruchlose Krystalle, die durch Emulsin in Zucker und salicylige Säure zerfallen $C^{26}H^{16}O^{14} + 2HO = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{14}H^{6}O^{4}$.

Populin = **benzoësaures Salicin** (vergl. S. 500).

Formel = $C^{40}H^{22}O^{16} + 4HO = C^{26}H^{17}O^{13},C^{14}H^{5}O^{3} + 4HO$.

Entdeckt 1831 von Braconnot; von Piria genauer studirt.

Vorkommen. In Wurzel- und Stammesrinde und in den Blättern von Populus tremula; in der Rinde derselben neben Salicin.

Gewinnung. Die Zitterpappelblätter kocht man mit Wasser aus, die Abkochung fällt man heiss mit Bleiessig, entzieht dem Niederschlage durch kochendes Wasser das mit niedergerissene Populin, scheidet aus den Auszügen und der vom Bleiessigniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit durch HS das PbO und verdampft zum Syrup. Bei'm Erkalten desselben scheidet sich das Populin ab; man presst es aus, kocht es mit der 160fachen Menge Wasser und etwas Knochenkohle, filtrirt siedendheiss und erhält aus der erkaltenden Lösung Krystalle von Populin.

Eigenschaften. Weisse, lockere, seideglänzende Nädelchen, die bei 100° C. 4HO verlieren; das wasserfreie Populin schmilzt bei 180° C.
Es schmeckt süss. Löst sich in 1896 Th. Wasser von 9° C., in 70 Th. siedenden Wasser, in 100 Theilen Alkohol bei 15° C., nicht in Aether. Mit Baryt- oder CaO-wasser einige Minuten lang gekocht, zerfällt es in Salicin und Benzoësäure $C^{40}H^{22}O^{16} + 2HO = C^{26}H^{18}O^{14} + C^{14}H^{6}O^{4}$.
Mit Salpetersäure von 1,30 specifischem Gewicht behandelt liefert es Benzohelicin = $C^{40}H^{20}O^{16}$ in seideglänzenden Nadeln, die mit Magnesia und Wasser behandelt Helicin und Benzoësäure, mit verdünnter SO^{3} gekocht aber Traubenzucker, salicylige Säure und Benzoësäure geben. Stärkere Salpetersäure oxydirt das Populin zu Nitrobenzoësäure, Pikrinsäure und Oxalsäure.

Phillyrin = $C^{54}H^{34}O^{22} + 3HO$.

Entdeckt 1825 von Carboncini; genauer untersucht 1854 von Bertagnini. Findet sich in der Rinde der Steinlinde (Phillyrea media) zu etwa 3 Procent. Man neutralisirt die wässrige Abkochung der Rinde mit Kalkmilch, dampft das Filtrat zum Syrup und lässt krystallisiren. Das Phillyrin bildet weisse, silberglänzende, schwach bitterschmeckende Blättchen, schwer in kaltem, leichtlöslich in heissem Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether. Zerfällt, mit verdünnter SO^{3} gekocht, in Krümelzucker und Phillygenin:



$$C^{54}H^{34}O^{22} + 2HO = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{42}H^{24}O^{12}.$$

Das Phillygenin = $3(C^{14}H^{8}O^{4})$ ist dem Saligenin polymer und bildet weisse perlglänzende Krystalle, wenig löslich in siedendem Wasser, leichtlöslich in Alkohol und Aether. Wird durch HO,SO^{3} geröthet.

Menyanthin.

Formel = $C^{60}H^{46}O^{28} + 2HO$.

Entdeckt 1860 von A. Kromayer, in H. Ludwig's Laboratorium.

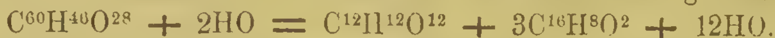
Vorkommen. Im Bitterklee (Menyanthes trifoliata, Fam. Gentianeae).

Darstellung. Die concentrirte wässrige Abkochung des Bitterklees wird mit einem Galläpfelauszuge gefällt, der gesammelte Niederschlag noch feucht mit kohlensaurem Bleioxyd gemengt eingetrocknet und mit Weingeist ausgekocht. Die bei'm Verdunsten des weingeistigen Auszugs sich abscheidende Gallerte wird entfernt und die klare Flüssigkeit weiter eingedampft, wobei sich das rohe Menyanthin als bräunlicher Balsam

ausscheidet. An Aether gibt derselbe kratzend schmeckendes Harz und Chlorophyll ab. Das im Aether unlösliche Menyanthin wird in heissem Wasser gelöst und durch eine wässrige Lösung reiner Gerbsäure gefällt. Der anfangs rein weisse, bald pflasterartig zusammensinkende Niederschlag von gerbsaurem Menyanthin wird in Weingeist gelöst, die Lösung mit kohlensaurem Bleioxyd und Wasser gemengt und im Wasserbade eingetrocknet. Das trockne Gemenge gibt an kochenden Weingeist das Menyanthin ab; man digerirt den Auszug mit Thierkohle, filtrirt heiss, mischt das farblose Filtrat mit etwas Wasser und lässt es langsam verdampfen. Das Menyanthin scheidet sich nach und nach als eine fast farblose, terpenthinartige Masse ab, die bei gewöhnlicher Temperatur erhärtet.

Auch durch Knochenkohle lässt sich das Menyanthin den concentrirten wässrigen Abkochungen des Bitterklee's entziehen. (Vergl. Archiv der Pharm. Oktober 1865.)

Eigenschaften des Menyanthins. Amorphe, feste Masse, welche zerrieben ein völlig weisses, luftbeständiges Pulver gibt, von neutraler Reaction und intensivem, rein bitteren Geschmack. Beginnt zwischen 60° und 65° C. zu erweichen, ist bei 75° C. gelblich durchsichtig, bei 100° C. zähflüssig und bei 115° C. dünnerflüssig; erkaltet, erstarrt es zu einer harten, durchscheinenden Masse. Zersetzt sich bei raschem Erhitzen unter Entwickelung aromatischer, senfölartig riechender, die Augen reizender Dämpfe. Schwerlöslich in kaltem, leichtlöslich in heissem Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether. Die siedend gesättigte wässrige Lösung trübt sich bei'm Erkalten milchig; sie wird weder durch Alkalien gefärbt, noch durch Metallsalze gefällt. Concentrirte HO,SO^3 färbt sich durch Menyanthin erst gelbbraun, dann violettroth. In einer Retorte mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, zerfällt das Menyanthin in krystallisirbaren, gährungsfähigen Krümelzucker und in ätherisch-öliges Menyanthol, das mit den Wasserdämpfen übergeht. Ein Theil des Menyanthins verwandelt sich dabei in eine braune harzige Masse:



$$C^{60}H^{46}O^{28} + 2HO = C^{12}H^{12}O^{12} + 3C^{16}H^{8}O^{2} + 12HO.$$

Das Menyanthol $= C^{16}H^{8}O^{2}$ (isomer dem Toluylaldehyd) ist ein farbloses Oel von lieblichem, bittermandelölartigen Geruch, specifisch schwerer als Wasser, von schwach saurer Reaction. Reducirt aus ammoniakalischer Lösung des AgO,NO^5 metallisches Silber und erstarrt bei Aufbewahrung in lufthaltigen Gefässen zu farblosen Krystallen von Menyanthsäure.

Gerbsaures Menyanthin $= C^{60}H^{48}O^{30},C^{54}H^{24}O^{36}$, ist ein luftbeständiges, grauweisses Pulver von adstringirend bitterem Geschmack, kaum löslich in kaltem Wasser, leichtlöslich in Weingeist (A. Kromayer).

Ueber Menyanthacrol vergl. Kromayers Bitterstoffe S. 30.

Ueber Arbutin und Ericolin s. S. 648, über Pinipikrin s. S. 654.

Sennepikrin.

In den alexandrinischen Sennesblättern (von Cassia lenitiva Bisch.) von H. Ludwig und R. Stütz aufgefunden (siehe Archiv d. Pharm. Juli-Augustheft 1863). Der weingeistige Auszug der Sennesblätter wird destillirt, der noch dünnflüssige Rückstand mit gekörnter Knochenkohle versetzt und im Dampfbade eingetrocknet. Nach dem Erkalten wird die Kohle mit kaltem Wasser gewaschen und mit starkem Weingeist ausgekocht, der Auszug concentrirt, mit fein präparirtem Bleioxyd vermischt, getrocknet, die Masse abermals mit Weingeist digerirt, das Filtrat mit HS behandelt und eingedampft.

Der in heissem Wasser aufgenommene Rückstand wird mit reiner Gerbsäure gefällt, der flockige Niederschlag gesammelt, mit PbO und Wasser digerirt, eingetrocknet und die Masse mit Weingeist ausgezogen. Der bei'm

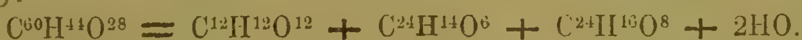
Verdampfen bleibende Rückstand, mit Aether extrahirt, hinterlässt reines Sennepikrin.

Eigenschaften. Das Sennepikrin ist eine luftbeständige, bräunlichgelbe, leicht zu gelblichem Pulver zerreibliche Masse, ohne Geruch, von süsslich bitterem und erwärmenden Geschmack, schwerlöslich in Wasser, leichtlöslich in Weingeist, unlöslich in Aether. Gerbsäure fällt die wässrige Lösung desselben in gelblich-weissen Flocken. Alkalien färben die Lösung röthlich, Fe^2Cl^3 färbt sie grün. Mit verdünnter HCl gekocht, wird das Sennepikrin in Zucker und ein stark aromatisch riechendes, ätherisch öliges Produkt zerlegt.

Das Sennepikrin wird begleitet von einem bitterkratzend schmeckenden, terpenthinartig zähen Körper, dem Sennacrol, sowie von einem in Aether löslichen, gelben Farbstoff, der durch Alkalien blutroth gefärbt wird. Martius hält denselben für Chrysophansäure.

Globularin.

In den falschen Sennesblättern (den Blättern der Globularia Alypum) von Walz 1860 entdeckt. Zu seiner Darstellung erschöpft man die Blätter mit Weingeist von 0,85 specifischem Gewicht, entfernt den Weingeist durch Destillation, digerirt den in Wasser vertheilten Rückstand mit feingeschlämmter Bleiglätte, verdunstet das Filtrat im Wasserbade, zieht mit Aether aus, welcher gelben Farbstoff aufnimmt, löst in Wasser, fällt durch Gerbsäure, löst den weissen flockigen, harzig zusammenbackenden Niederschlag in Weingeist, kocht mit feingeschlämmter Bleiglätte unter tüchtigem Umschütteln und verdunstet das gerbsäurefreie und bleifreie Filtrat zur Trockne; es hinterbleibt Globularin als weisses, bitterschmeckendes Pulver $= C^{60}H^{44}O^{28}$, dessen weingeistige Lösung bei'm Aufbewahren einen Ananasgeruch annimmt und dann mit Wasser gemischt, fractionirt destillirt, ein ebenso riechendes ätherisches Oel gibt. Die wässrige Lösung des Globularins, mit verdünnter SO^3 gemischt, trübt sich durch Abscheidung weisser Harzkügelchen und zerfällt bei'm Kochen vollständig in (28,6 Procent) Zucker und ein sich ausscheidendes Harzgemenge von Globularetin $= C^{24}H^{14}O^6$ (weisses Pulver, löslich in Aether) und Paraglobularetin $= C^{24}H^{16}O^8$ (gefärbtes Pulver, unlöslich in Aether):



$$C^{60}H^{44}O^{28} = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{24}H^{14}O^6 + C^{24}H^{16}O^8 + 2HO.$$

Ausser Globularin enthalten die falschen Sennesblätter das wohlriechende harzige Globularesin $C^{40}H^{36}O^{16}$ und die gelbe, eisengrünende Globularitannsäure $2HO,C^{16}H^{12}O^{14}$ (Walz).

3. Retinogene Pikroglykoside.

Bitterstoffe, welche durch Spaltung Zucker und Harz geben.

Digitalin.

Entdeckt von Homolle und Quevenne (1841); später von G. F. Walz und Kosmann untersucht.

Vorkommen. In den Blättern von Digitalis purpurea. Diese enthalten nach Homolle und Quevenne:

1. Digitalin (la digitaline), einen neutralen, stickstofffreien Bitterstoff, als Hauptbestandtheil;

2. Digitalen (le digitalin), ein weisses, mikrokrystallinisches, geschmackloses, neutrales Pulver, löslich in Weingeist, daraus durch Aetzkali fällbar; unlöslich in Aether.

3. Digitalosin (la digitalose), weisse, glimmerartige, geschmacklose Krystallschuppen, neutral; bei 200° C. schmelzend, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Löslich in HO,SO^3, mit strohgelber bis rosenrother Farbe. (Steht dem Lactucerin nahe. Ludwig.)

4. Digitalidin (la digitalide), gelbe, amorphe Schuppen, von anfangs süsslichem, hintennach scharfen Geschmack, löslich in Wasser und schwachen Weingeist, durch Aetzkali daraus fällbar, schwer löslich in 90grädigem Weingeist, unlöslich in Aether.

5. Einen orangerothen, krystallisirbaren Farbstoff.

6. Ein flüchtiges Oel.

Walz erhielt durch Destillation der trockenen Digitalisblätter mit Wasser das Digitalosmin in gelblich-weissen, perlglänzenden Blättchen, von starkem Digitalisgeruch und ekelhaft kratzendem Geschmack. P. Morin's Antirrhinsäure (farblos, ölig, flüchtig, vom Geruch der frischen Digitalis) soll nach Walz Valeriansäure sein.

Kosmann's Digitolsäure ist eine feste fette Säure von ranzigem Geruch und Geschmack. Walz fand noch krystallisirbare harzige Digitaloïnsäure $C^{22}H^{22}O^4$ und Digitalisfett $C^{50}H^{40}O^8$.

P. Morin's Digitalsäure ist nicht flüchtig und bildet farblose, sauer schmeckende, in Wasser und Weingeist lösliche, in Aether unlösliche Krystalle.

W. Engelhardt fand 1862 ein flüchtiges Alkaloid in den Blättern der Digitalis purpurea (sein Digitalinum fluidum). Zu diesen Bestandtheilen kommen noch Gerbsäuren, Zucker, Albumin, Chlorophyll, Cellulose und Aschenbestandtheile (letztere 8 bis 11 Procent der trockenen Blätter betragend).

Darstellung des Digitalins nach Homolle und Quevenne. Das gröbliche Pulver der getrockneten Blätter von Digitalis purpurea wird mit Wasser erschöpfend behandelt, der Auszug mit Bleiessig gefällt, das Filtrat durch ein Gemisch von kohlensaurem und phosphorsaurem Natron, sowie durch oxalsaures Ammoniak von Bleioxyd, Kalk und Talkerde befreit und durch Tanninlösung gefällt. Der Niederschlag wird gesammelt, noch feucht mit feingepulverter Bleiglätte gemischt, bei gelinder Wärme eingetrocknet, die Masse feinzerrieben und mit 90grädigem Weingeist ausgekocht. Der Weingeist wird vom Auszuge abdestillirt und der Rückstand mit reinem Aether behandelt, welcher das Digitalosin aufnimmt. Das ungelöste rohe Digitalin wird wiederholt mit einem Gemisch aus 10 Theilen Aether und 1 Theil Alkohol (welches Gemisch 0,780 spec. Gew. besitzt) aufgenommen; das Digitalin nebst dem Reste von Digitalosin wird hierdurch gelöst, während das Digitalen (le digitalin) ungelöst hinterbleibt. Von den Auszügen wird der alkoholhaltige Aether abdestillirt und der breiige Rückstand mit Weingeist von 60 Vol. Proc. ausgekocht; das Digitalin löst sich darin, während der Rest von Digitalosin ungelöst bleibt. Bei'm Verdunsten der Lösung setzt sich das Digitalin als Pulver ab, welches bald zu einer harzigen Masse zusammenbackt. Durch Wiederholung der Behandlung mit alkoholhaltigem Aether und 60grädigem Weingeist wird es völlig gereinigt.

Darstellung nach Walz. Man zieht die Digitalisblätter entweder mit Wasser oder mit Weingeist von 0,852 spec. Gew. aus, behandelt die Auszüge mit Bleiglätte oder mit Bleiessig, entfernt aus dem Filtrate das PbO durch verdünnte SO^3, neutralisirt mit H^3N und fällt mit Gerbsäure. Den

Niederschlag zerlegt man durch ein Gemenge von feingepulverter Bleiglätte und Bleiessig, entzieht der Masse das rohe Digitalin durch heissen Weingeist, entfernt durch HS das etwa gelöste PbO und verdunstet zur Trockne. Der gelbliche Rückstand wird mit Aether behandelt (welcher Digitalacrin und Fett auszieht, etwa 1 Procent des rohen Digitalins). Mit kaltem Wasser behandelt, löst sich das Digitalin, während das Digitaletin ungelöst bleibt (da es gegen 1000 Theile kalten Wassers zur Lösung braucht). Man reinigt das Digitalin durch Fällen der wässrigen Lösung mit reinem Tannin, Lösen des Niederschlags in Weingeist, Schütteln mit Bleiessig, Behandlung des Filtrats mit HS und Verdunsten der bleifreien Lösung.

Eigenschaften des Digitalins. Hellstrohgelbe, amorphe Schuppen, zu gelblichweissem, an der Luft unveränderlichem Pulver zerreiblich. Von intensiver Bitterkeit; der bittere Geschmack verschwindet erst, wenn 1 Centigramm Digitalin in 2 Liter Wasser gelöst ist (während 1 Centigramm Strychnin erst in 8 Liter Wasser gelöst keine Bitterkeit mehr wahrnehmen lässt). Das feste Digitalin entwickelt wegen geringer Löslichkeit in Wasser nur langsam den bitteren Geschmack. Von schwachem, eigenthümlich aromatischen Geruch; sein Staub erregt heftiges Niesen. Reagirt neutral.

Es ist specifisch schwerer als Wasser. Schmilzt bei etwa 100° C., färbt sich in stärkerer Hitze, verliert dabei seinen bitteren Geschmack und nimmt einen adstringirenden dafür an. Es ist stickstofffrei und gibt ein saures Destillat. 1 Theil Digitalin löst sich in 2000 Theilen kalten und 1000 Theilen heissen Wasser. Weingeist ist das vorzüglichste Lösungsmittel des Digitalins; starker löst mehr als schwacher, heisser mehr als kalter. Es braucht 100 Theile Aether zur Lösung, es ist leicht löslich in Chloroform, nicht in C^2S^4. Die wässrige Lösung des Digitalins verliert auf Zusatz von Thierkohle ihren bitteren Geschmack; heisser Weingeist entzieht der Kohle das Digitalin.

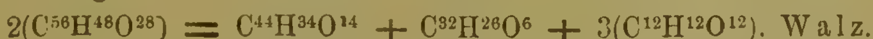
Gerbsäure fällt das Digitalin aus der wässrigen Lösung in weissen käsigen Flocken. Concentrirte Schwefelsäure löst das Digitalin mit bräunlicher Purpurfarbe. Mit concentrirter Salzsäure bildet das Digitalin eine trübe, schön grasgrüne Mischung. Aetzende und kohlensaure Alkalien vernichten die Bitterkeit des Digitalins. (Homolle et Quevenne, Mémoire sur la digitaline, Archiv de Physiologie. Janvier 1854.)

Nach Walz löst sich das Digitalin schon in 42 Theilen siedenden und in 125 Theilen kalten Wasser und in etwa 2 Theilen Alkohol.

Ammoniak gibt damit eine rosenrothe, bald bräunlich werdende, Salpetersäure eine rothgelbe, concentrirte HO,SO^3 eine dunkelrothbraune Lösung.

Nach Grandeau wird Digitalin, mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet und Bromdämpfen ausgesetzt, malvenviolett.

Wird die wässrige Lösung des Digitalins $= C^{56}H^{48}O^{28}$ nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so trübt sie sich durch Abscheidung eines Gemenges von Paradigitaletin $C^{44}H^{34}O^{14}$ und Digitaliretin $C^{32}H^{26}O^6$ und in Lösung findet sich Zucker.



$$2(C^{56}H^{48}O^{28}) = C^{44}H^{34}O^{14} + C^{32}H^{26}O^6 + 3(C^{12}H^{12}O^{12}).$$ Walz.

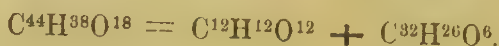
Diese Spaltungsprodukte finden sich auch schon fertig gebildet in den Digitalisblättern, begleitet von einem dritten Spaltungsprodukte, dem Digitaletin $= C^{44}H^{28}O^{18}$, dessen Bildung aus Digitalin nach der Gleichung geschieht:



$$C^{56}H^{38}O^{28} + 2HO = C^{44}H^{38}O^{18} + C^{12}H^{12}O^{12}$$ (Delffs).

Das **Digitaletin** $= C^{44}H^{38}O^{18}$ bildet weisse Warzen, löslich in 1000 Th. kalten und 250 Theilen heissen Wasser, in 3 Theilen kalten und 2 Theilen heissen Alkohol. Die weingeistige Lösung gerinnt bei'm Abdampfen gallert-

artig. Die wässrige Lösung wird nur durch Gerbsäure gefällt. Löslich in H^3N und in HCl ohne Färbung; in NO^5 mit gelber, in HO,SO^3 mit dunkelbrauner Farbe. Mit verdünnter HO,SO^3 gekocht, gibt es Zucker und Digitaliretin.



$$C^{44}H^{38}O^{18} = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{32}H^{26}O^{6}.$$

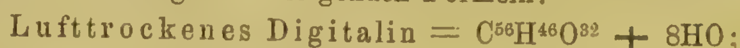
Das **Paradigitaletin** = $C^{44}H^{34}O^{14}$ ist eine gelbliche, in Alkohol lösliche, in Aether unlösliche Masse, die erst in höherer Temperatur schmilzt.

Das **Digitaliretin** = $C^{32}H^{26}O^{6}$ ist ein gelblichweisses Pulver, von kratzendem Geschmack, löslich in Alkohol und Aether; schmilzt bei 60° C. Indifferent gegen H^3N, KO und HCl; löslich mit goldgelber Farbe in NO^5, mit rothgelber Farbe in concentrirter Schwefelsäure.

Digitalisschärfe (Digitalacrin). Der im Aether lösliche Theil des rohen Digitalins enthält weisse Schuppen von Digitalisfett $C^{50}H^{40}O^{8}$, krystallisirbare harzige Digitaloïnsäure $C^{22}H^{22}O^{4}$ und zwei amorphe gelbe scharfe Stoffe: Alphadigitalacrin $C^{32}H^{28}O^{8}$ und Betadigitalacrin $C^{32}H^{29}O^{9}$, welche sich durch plus 2HO und plus 3HO vom Digitaliretin unterscheiden (Walz).

Kosmann (Journ. Pharm. Chim. Juill. 1860) gibt dem Digitalin die Formel $C^{54}H^{45}O^{30}$ und dem Digitaliretin die Formel $C^{30}H^{25}O^{10}$.

Doch stimmen nach H. Ludwig's Berechnung die analytischen Resultate Kosmann's ebensogut mit folgenden Formeln:



Lufttrockenes Digitalin = $C^{56}H^{46}O^{32} + 8HO$;



bei 100° C. getrocknetes Digitalin = $C^{56}H^{46}O^{32}$ und



Digitaliretin = $C^{32}H^{26}O^{12}$.

Die Spaltung durch verdünnte SO^3 geschieht dann nach der Gleichung:



$$C^{56}H^{46}O^{32} + 4HO = C^{32}H^{26}O^{12} + 2C^{12}H^{12}O^{12}.$$

Nach Kosmann krystallisirt das Digitaliretin $C^{32}H^{26}O^{12}$ aus 90grädigem Weingeist in perlmutterglänzenden Blättchen, welche beinahe unlöslich in Wasser sind, demselben jedoch eine gelinde Bitterkeit ertheilen (während Digitalin „une amertume horrible" besitzt).

Auch die weingeistige Lösung, welche kaum das blaue Lacmuspapier röthet, schmeckt weit schwächer bitter, als das Digitalin.

Völlig löslich in grossen Mengen Aethers. Unlöslich in H^3N, KO- und NaO-lauge. Bleiessig bewirkt in weingeistiger Lösung einen glänzenden krystallinischen Niederschlag von Digitaliretinbleioxyd.

Die Silberoxydverbindung erscheint in zarten, glänzenden Prismen, die mit Weingeist erhitzt, metallisches Silber als Spiegel abscheiden.

Digitalinsäure = $3HO,C^{56}H^{45}O^{31}$ (Kosmann), bildet sich nach einstündigem Kochen des Digitalins mit mässig concentrirter Natronlauge; verdünnte SO^3 fällt sie aus der Lösung in Flocken, die in heissem Weingeist gelöst, bei'm Verdunsten der Lösung krystallinisch sich abscheiden.



$$C^{56}H^{46}O^{32} + 2HO = C^{56}H^{48}O^{34}.$$

Sie bildet weisse Blättchen, von wenig bitterem, stechenden Geschmack und zerfällt, mit verdünnter SO^3 gekocht, in Zucker und Digitaliretin.

Digitalinsaures Natron ist krystallisirbar.

Nach Walz enthält Digitalis lutea ebenfalls Digitalin, Digitaletin, Digitalacrin und Valeriansäure.

Bitterstoffe und harzige Spaltungsprodukte anderer Scrophularineen.

Gratiolin = $C^{80}H^{68}O^{28}$ und **Gratiosolin** $C^{92}H^{84}O^{50}$ finden sich in der Gratiola officinalis, sind fällbar durch Gerbsäure, nicht durch Bleiessig, unlöslich in Aether; Gratiosolin ist leicht löslich in Wasser und Weingeist, Gratiolin ist nur in kochendem Wasser und in Weingeist löslich.

Mit verdünnter SO^3 wird das Gratiolin in Zucker, Gratioletin = $C^{34}H^{28}O^{10}$ und Gratioleretin $C^{34}H^{28}O^6$ gespalten.



$$C^{80}H^{68}O^{28} = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{34}H^{28}O^{10} + C^{34}H^{28}O^6.$$

Gratioletin bildet weisse, glänzende Schüppchen, unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Weingeist. Concentrirte HO,SO^3 färbt sich damit grün, concentrirte HCl violett.

Gratioleretin ist gelb, amorph, löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Wasser. Geschmacklos.

Gratiosolin = $C^{92}H^{84}O^{50}$ ist ein dunkelgelbes Pulver, welches durch verdünnte Säuren in Zucker und Gratiosoletin $C^{80}H^{68}O^{34}$ gespalten wird; letzteres zerfällt bei längerdauernder Einwirkung der Säuren in Zucker, Gratiosoleretin $C^{68}H^{52}O^{18}$ und Hydrogratiosoleretin $C^{68}H^{56}O^{22}$.

Gratiosoletin ist eine goldgelbe, amorphe, sehr bittere Masse.

Gratiosoleretin ist ein in Aether lösliches, eigenthümlich riechendes, goldgelbes Harz.

Hydrogratiosoleretin ist ein in Wasser und Aether unlösliches, in Alkohol lösliches, gelbes Pulver.

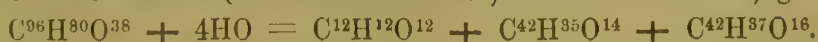
Die Bitterstoffe der Gratiola werden von in Aether löslichen, scharfen Stoffen (Gratiolacrin), von flüchtiger Antirrhinsäure, fettem Oele, Gerbstoffe und braunem Harze begleitet (Walz).

Ueber die Bitterstoffe und scharfen Stoffe der Scrophularia aquatica und nodosa (Scrophularin, Scrophularacrin, Scrophularosmin), der Linaria vulgaris (Antirrhinsäure, Linarin, Linaracrin, Linarosmin, Linaresin), in Antirrhinum majus und Cymbalaria vergl. Walz im Jahrbuch für pract. Pharm. XXVI. 296 und XXVII. 12, 65, 129; endlich Neues Jahrb. für pract. Pharm. VIII, 322; 1857.

Bei Abscheidung des Linarin's und Scrophularin's spielt die Fällung der wässrigen Auszüge durch Gerbsäure die Hauptrolle.

Bryonin = $C^{96}H^{80}O^{38}$.

In der Wurzel von Bryonia alba von Walz entdeckt. (Neues Jahrb. f. pract. Pharm. 1858, Febr. S. 71, April S. 231). Weisses, luftbeständiges Pulver, geruchlos, von sehr bitterem Geschmack, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässrige Lösung wird gefällt durch Chlorwasser, Bromwasser, Platinchlorid, Gerbsäure. Mit verdünnter SO^3 erhitzt, wird es in Zucker, Bryoniretin $C^{42}H^{35}O^{14}$ (löslich in Aether) und Hydrobryoniretin $C^{42}H^{37}O^{16}$ (unlöslich in Aether, löslich in Alkohol) gespalten.



$$C^{96}H^{80}O^{38} + 4HO = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{42}H^{35}O^{14} + C^{42}H^{37}O^{16}.$$

Ueber **Prophetin** = $C^{92}H^{72}O^{28}$ (aus den halbreifen Früchten von Cucumis Prophetarum), das durch Säuren in Zucker $C^{12}H^{12}O^{12}$ und Prophetinharz $2(C^{40}H^{30}O^8)$ gespalten wird, vergl. Walz und Winkler (Neues Jahresb. für Pharm. Januar 1859. S. 32).

Ueber **Elateropikrin** vergl. S. 462.

Ueber **Lycopodin, Lycoresin** etc. vergl. M. Kemp, Annal. Chem. Pharm. 1856. S. 298.

B. Reine Pikride.

Bitterstoffe, welche bei Behandlung mit verdünnten Säuren oder Alkalien oder Fermenten weder Zucker noch einen anderen Süssstoff liefern.

1. Chromogene Pikride.

Cetrarin.

Syn.: Cetrarsäure, Cetraripikrin, Pikrocetrarin.

Formel = $C^{36}H^{16}O^{16}$. Aeq. = 360.

Entdeckt von Herberger; später von Knop und Schnedermann untersucht (vergl. S. 572).

Darstellung. Die isländische Flechte (Cetraria islandica) wird mit starkem Weingeist, dem für jedes Pfund Flechte $^1/_2$ Loth KO,CO^2 zugesetzt ist, ausgekocht, der abgepresste Auszug mit Wasser vermischt und mit Salzsäure angesäuert, wodurch Cetrarin, Lichesterinsäure, Thallochlor etc. gefällt werden. Durch Behandlung mit siedendem Weingeist von 0,92 bis 0,93 spec. Gew., entfernt man die Lichesterinsäure, durch Aether das Thallochlor. Man löst das Cetrarin in heissem Weingeist, behandelt mit Thierkohle und lässt erkalten, wo Cetrarin krystallisirt. Von einem, demselben beigemengten fremden, krystallisirbaren Stoffe befreit man es durch Lösen in wässrigem 2fach kohlensauren Kali, Ansäuern durch Salzsäure und Umkrystallisiren des abgeschiedenen Cetrarins aus Alkohol (Knop und Schnedermann 1847).

Eigenschaften des Cetrarins. Weisse Nadeln oder weisses, erdiges Pulver, ohne Geruch, von lange anhaltendem, höchst unangenehmen und stark bitteren Geschmack. Löslich in 6666 Theilen kalten, in 5000 Theilen siedenden Wasser, in 357 Theilen kalten und in 58 Theilen siedenden absoluten Alkohol, in 175 Theilen kalten und in 108 Theilen siedenden Aether. Die Lösungen schäumen bei'm Schütteln, reagiren nicht sauer und färben sich bei'm Kochen gelb und braun. Schmilzt nicht; bräunt sich bei 120° C., verkohlt bei 180° C. und gibt als Destillat ein braunes, kryst. erstarrendes Oel. Concentrirte Salzsäure färbt das Cetrarin dunkelblau. Im salzsauren Gase erhitzt, gibt das Cetrarin unter Verkohlung ein orangenrothes Oel und geringe Mengen eines prächtig rothen Sublimats. Cetrarin treibt die Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien und gibt damit unerträglich bitterschmeckende, gelbgefärbte Salze, die sich an der Luft bräunen und damit ihren bitteren Geschmack verlieren.

Aus dem gelben cetrarsauren Ammoniak $2H^4NO,C^{36}H^{14}O^{14}$ fällt Bleizucker gelbes cetrarsaures Bleioxyd $2PbO,C^{36}H^{14}O^{14}$.

Cetrarsaure Alkalien fällen Eisenoxydsalze braunroth, bei grösserer Verdünnung blutroth.

Pikrolichenin.

In der auf der Rinde verschiedener Bäume, namentlich der Buchen wachsenden Variolaria amara Achard von Alms (1832) entdeckt. Es krystallisirt aus dem Weingeistextracte dieser Flechte nach mehrwöchigem Stehen und wird durch Anrühren mit kalter verdünnter Lösung des KO,CO^2, Waschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt. Aus 1 Pfund der im Juli gesammelten, getrockneten Flechte erhält man $^1/_2$ Loth Pikrolichenin (Alms).

Eigenschaften. Farblose, 4seitige Doppelpyramiden, mit rhombischen Grundflächen, geruchlos, von äusserst bitterem Geschmack. Wenig löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Weingeist, Aether, C^2S^4, ätherischen und fetten Oelen.

Die Weingeistlösung reagirt entschieden sauer. Chlorwasser färbt es schwefelgelb. Mit Aetzammoniak digerirt, wird es klebrig und gibt eine röthliche, zuletzt safrangelbe Lösung, welche ebenso gefärbte Nadeln absetzt, in denen Ammoniak nachweisbar ist; dieselben schmelzen bei 50° C. zu einer kirschrothen Harzmasse. Kalilauge färbt sich durch Lösung des Pikrolichenins weinroth, später braun. Es schmilzt bei etwas über 100° C. zu Oel und entwickelt in stärkerer Hitze leicht entzündliche, die Lunge afficirenden Dämpfe. A. Wuth analysirte das Pikrolichenin, aber die daraus von A. Vogel berechnete Formel $C^6H^5O^3$ bedarf der Bestätigung.

Ueber Pikroerythrin und Orseille liefernde Flechtensäuren siehe Seite 475 und 476.

Vulpinsäure

Formel = $C^{38}H^{14}O^{10}$. Aeq. = 322.

In Cetraria vulpina (Evernia vulpina) von Möller und Strecker entdeckt; Stein's Chrysopikrin ist nach Bolley und Kinkelin identisch mit der Vulpinsäure.

Kalkmilch entzieht der Flechte die Vulpinsäure, Salzsäure fällt sie aus dem Filtrate; durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Aether wird sie gereinigt.

Sie bildet gelbe Nadeln, schmilzt bei 110° C. und sublimirt bei 120° C. in gelben Blättchen. Schwer löslich in kaltem, wie kochendem Wasser. Löslich in 588 Theilen 90procentigem Weingeist bei 17° C., in 88 Theilen desselben bei Siedehitze; nach dem Erkalten bleibt 1 Theil Vulpinsäure in 286 Theilen Weingeist gelöst. Leicht löslich in Aether und Chloroform. Schmeckt bitter. Vulpinsaures Kali = $KO,C^{38}H^{13}O^9 + 2HO$ bildet gelbe Nadeln. Mit Barythydrat gekocht, zerfällt sie nach Strecker in Alphatoluylsäure, Oxalsäure und Holzgeist (vergl. S. 362).



$$C^{38}H^{14}O^{10} + 8HO = 2C^{16}H^8O^4 + C^4H^2O^8 + C^2H^4O^2.$$

Mit verdünnter Kalilauge gekocht, liefert sie Oxatoluylsäure, Kohlensäure und Holzgeist;



$$C^{38}H^{14}O^{10} + 6HO = C^{32}H^{16}O^6 + 2C^2O^4 + C^2H^4O^2.$$

Nach Bolley und Kinkelin gibt die Vulpinsäure aus Evernia vulpina bei'm Kochen mit Barytwasser Oeltröpfchen, die nach Bittermandelöl riechen und Oxalsäure, aber keinen Methylalkohol.

Colchicin.

Formel = $C^{34}H^{19}NO^{10}$ (Max Hübler 1864).*)

Geschichtliches. Pelletier und Caventou behaupteten 1820, dass Veratrin auch in den Samen der Herbstzeitlose (Colchicum autumnale) vorkomme; Geiger und Hesse zeigten 1833 das Irrige dieser Behauptung, erklärten aber den bitteren Stoff der Colchicumsamen, den sie Colchicin nannten, für ein Alkaloïd. Albrecht Aschoff und Gustav Bley (Arch. Pharm. Januar 1857) schlossen aus qualitativen Reactionen, dass das Colchicin zu den indifferenten Bitterstoffen gehören müsse. Oberlin beobachtete (1856 und 1857) die Bildung des krystallisirbaren Colchiceïns aus dem amorphen Colchicin; ebenso H. Ludwig und E. Pfeiffer (Arch. Pharm. Juli 1862). M. Hübler ermittelte 1864 die Formel des Colchicins und Colchiceïns.

Vorkommen. In den Samen, den Knollzwiebeln und Blüthen der Herbstzeitlose.

Abscheidung nach M. Hübler. Die unzerkleinerten Samen von Colchicum autumnale werden mit 90proc. Weingeist erschöpft, die Auszüge vereinigt zur Dicke eines Syrups gebracht und dieser noch heiss mit der etwa 20fachen Wassermenge gemischt. Nach ruhigem Stehen scheidet sich fettes Oel an der Oberfläche ab, welches man abhebt. Die wässrige Lösung wird mit Bleiessig ausgefällt, aus dem Filtrate durch phosphorsaures Natron das Bleioxyd entfernt und aus der abermals filtrirten Flüssigkeit das Colchicin durch reine Tanninlösung fractionirt niedergeschlagen. Die ersten Fractionen sind gefärbter, als die späteren; die mittleren Fractionen enthalten das reinste gerbsaure Colchicin. (Reste von Colchicin gewinnt man durch Fällung der überschüssigen Gerbsäure aus der Mutterlauge durch Bleizucker, Behandeln des Filtrats mit HS und Schütteln mit gereinigter Thierkohle, welche das Colchicin aufnimmt und an kochenden Alkohol abgibt.) Das gerbsaure Colchicin wird vorsichtig mit Wasser ausgewaschen, noch feucht mit reiner, geschlämmter Bleiglätte zu dünnem Brei angerührt und dieser im Wasserbade unter fortwährendem Umrühren eingetrocknet. Kochender Alkohol entzieht der Masse das Colchicin; die vereinigten alkoholischen Auszüge werden vom Alkohol durch Destillation befreit und der Rückstand im Wasserbade zur Syrupsdicke, zuletzt unter der Glocke der Luftpumpe über HO,SO^3 völlig ausgetrocknet.

Zur Reinigung ist Auflösung, fractionirte Färbung mit Tannin und Abscheidung mit PbO zu wiederholen.

Eigenschaften. Auch das reinste Colchicin ist amorph und noch gelblich gefärbt. Bei'm Zerreiben ballt sich die rissige, spröde, gummiartige Masse harzähnlich und haftet am Pistill. Leicht löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether. Von schwach aromatischem, heuähnlichen Geruch (besonders bei'm Erwärmen der wässrigen Lösung) und selbst in sehr verdünnter Lösung von lange anhaltendem, intensiv bitteren Geschmack. Es wirkt giftig auf Hunde.

Zwischen 130° und 140° C. ballt es sich harzähnlich zusammen und schmilzt bei 140° C. zu brauner Masse; stärker erhitzt, verkohlt es und verbrennt an der Luft.

Es ist ohne Einwirkung auf Lacmuspapier, sowohl geröthetes als blaues.

Gerbsäure gibt selbst in stark verdünnter wässriger Colchicinlösung einen käsig-flockigen Niederschlag.

---

*) Atropin = $C^{34}H^{23}NO^6$ enthält 4H mehr und 4O weniger als Colchicin.

Mineralsäuren färben die Colchicinlösung intensiv gelb; ebenso Alkalien. Quecksilberchlorid gibt einen weissen, Goldchlorid einen gelben, flockigen Niederschlag. Keine sichtbare Einwirkung durch Fe^2Cl^3, Bleizucker, Bleiessig und Platinchlorid.

Ein Körnchen Colchicin auf einem Uhrglase mit 2 bis 3 Tropfen HO,SO^3 gemengt, färbt diese dunkelgrün, dann gelb; auf Zusatz von 1 Tropfen NO^5 bildet sich eine dunkelblaue Zone, die bei'm Umrühren violett, braun und zuletzt gelb wird. Dazu H^3N im Ueberschuss getröpfelt, bewirkt dunkelzwiebelrothe Färbung, die durch Säuren in Gelb, durch Alkalien wieder in Roth verwandelt wird.

Gerbsaures Colchicin = $3(C^{34}H^{19}NO^{10}) + 2(C^{54}H^{21}O^{33})$ ist ein weisses, amorphes Pulver, das über 140° C. schmilzt; nicht ganz unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist. Mit Wasser erhitzt, schmilzt es zu einem harzigen Klumpen zusammen. Schmeckt weniger bitter als Colchicin.

Bei'm Kochen des Colchicins mit verdünnter Schwefelsäure, wird es in krystallisirbares, farblose sColchiceïn verwandelt und als Nebenprodukte bilden sich gelbe, grüne, bis braune harzige Farbstoffe, aber kein Zucker.

Das **Colchiceïn** = $C^{34}H^{19}NO^{10}$ (also isomer mit Colchicin) bildet farblose, zu Warzen vereinigte Nadeln, die durch Sonnenlicht gelb werden. Schwer löslich in Wasser, leichter löslich in Weingeist zu lacmusröthender Flüssigkeit. Schwer löslich in Aether, leicht löslich in Chloroform. Die Lösungen schmecken viel weniger bitter, als die des Colchicins und eines harzartigen Körpers in den Mutterlaugen des Colchicins.

In Alkalien löst sich das Colchiceïn sehr leicht, in den kohlensauren unter Austreibung der Kohlensäure; Säuren fällen das Colchiceïn wieder daraus.

In der wässrigen Lösung des Colchiceïnnatrons geben BaCl, CaCl, MgCl weisse Niederschläge, Fe^2Cl^3 grünbraune Fällung.

Colchiceïnbaryt = $BaO,C^{34}H^{18}NO^9$ ist eine amorphe gelbe Masse.

Colchiceïnkupferoxyd bildet gelbgrüne Krystalle.

Das Colchicin ist also ein Stoff von sehr indifferenter Natur, der durch Behandlung mit verdünnten Säuren, ohne seine procentische Zusammensetzung zu ändern, in eine Säure, das Colchiceïn, übergeht. Die farbigen, harzigen Stoffe, welche dabei auftreten, verdienen nähere Untersuchung.

Oberlin nennt das Harz Colchicoretin; H^3N und auch NO^5 färben dasselbe blutroth.

Columbin.

Formel = $C^{42}H^{22}O^{14}$ (Bödeker).

Entdeckt von Wittstock.

Vorkommen. In der Columbowurzel (Cocculus palmatus Decand) und zwar im Parenchym, begleitet von Columbosäure $HO,C^{42}H^{21}O^{11} + HO$ und dem gelben Alkaloïde Berberin $C^{40}H^{17}NO^8 + 2HO$, das sich in den Verdickungsschichten der Gefässe findet.

Darstellung. Die gepulverte Columbowurzel wird mit 75 procentigem Weingeist ausgezogen, nach Entfernung des Weingeists durch Destillation der Rückstand im Wasserbade eingetrocknet, mit etwas Wasser angerieben und mit Aether wiederholt geschüttelt. Bei'm Verdunsten der abgehobenen Aetherauszüge bleibt fetthaltiges Columbin, aus welchem bei'm Stehen Krystalle von Columbin sich abscheiden, die durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt werden, bis sie sich ohne Rückstand in siedender Essigsäure lösen (Bödeker). 16 Unzen Rad. Columbo geben 1 Drachme Columbin (Wittstock).

Eigenschaften. Farblose, 4seitige, rhombische Prismen, neutral, geruchlos, von äusserst bitterem Geschmack. Schmilzt erhitzt wie Wachs und wird in stärkerer Hitze zerstört. Wenig in Wasser, leicht in Aether und in 30 bis 40 Theilen siedenden Alkohol löslich.

Aus der Lösung in alkalischen Laugen wird es durch Säuren gefällt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelbrother bis dunkelrother Farbe und Wasser fällt aus dieser Lösung ein rothgelbes Produkt. Gerbsäure, Bleiessig und Silbersalpeter sind ohne Wirkung auf Columbinlösungen.

Cocculin oder Pikrotoxin.

Formel = $C^{24}H^{14}O^{10}$ (L. Barth 1863).

Entdeckt 1812 von Boullay.

Vorkommen. In den Früchten von Menispermum Cocculus (den Kokkelskörnern), begleitet von freier Stearinsäure und einem prismatisch krystallisirten Körper $C^{18}H^{12}O^{10}$, löslich in wässrigem NaO,CO^2 und fällbar durch Säuren.

Darstellung nach Barth. Die gepulverten Kokkelskörner werden durch siedenden Alkohol erschöpft, der Alkohol wird von den Auszügen abdestillirt, die rückständige Fettmasse mit viel Wasser ausgekocht, die braune wässrige Abkochung zur Fällung von Farbstoff mit etwas Bleizucker vermischt, das mit HS entbleite Filtrat verdampft und das anschiessende Pikrotoxin so oft aus Wasser umkrystallisirt, bis es farblos ist. (Der Körper $C^{18}H^{12}O^{10}$ ist in Wasser schwerer löslich, als Pikrotoxin.) 16 Unzen Sem. Cocculi geben nach Wittstock 2 Drachmen Pikrotoxin.

Eigenschaften. Das Pikrotoxin krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln oder (wahrscheinlich wasserhaltigen) Blättchen. Es ist geruchlos, von äusserst bitterem Geschmack und sehr giftig. Linksdrehend. Neutral. Nicht flüchtig. Löslich in 150 Theilen Wasser von 14° C., in 25 Theilen siedenden Wasser, in 3 Theilen siedenden Weingeist und in 2,5 Theilen siedenden Aether. Wässrige Alkalien lösen es in grosser Menge, ohne davon neutralisirt zu werden; mit Alkalilauge gekocht, färbt sich die Lösung orangegelb und Säuren fällen braune Flocken. Mit Kupfervitriol und überschüssiger Kalilauge gekocht, reducirt es Cu^2O^2 zu Cu^2O, aber nur $1/5$ so viel als eine gleiche Menge Traubenzucker. Aether nimmt das Pikrotoxin nur aus einer sauren wässrigen Lösung auf, nicht aus einer alkalischen.

Concentrirte Schwefelsäure färbt sich mit Pikrotoxin erst gelb, dann safranroth. Mit verdünnter SO^3 tagelang gekocht, geht es in eine hellgelbe, gummiartige, schwach sauer reagirende Substanz über, die bei 130° C. getrocknet = $C^{24}H^{16}O^{12}$ ist und mit Baryt die Verbindung $BaO,C^{24}H^{17}O^{13}$ bildet.

Wasser fällt aus einer Lösung des Pikrotoxins in Salpeterschwefelsäure salpetersaures Pikrotoxin $C^{24}H^{13}O^9,NO^5$ als Flocken, die aus wässrigem Weingeist in Nadeln krystallisiren.

Physalin.

Formel = $C^{28}H^{16}O^{10}$ = $HO,C^{28}H^{15}O^9$ (Chautard und Dessaignes).

Vorkommen. In den Blättern von Physalis Alkekengi von den Genannten 1852 entdeckt.

Darstellung. Der concentrirte wässrige Auszug derselben wird mehre Male mit Chloroform tüchtig durchgeschüttelt und das gesammelte Chloroform verdunstet. Der hierbei bleibende Rückstand wird in heissem Weingeist

gelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt und das Filtrat mit Wasser vermischt, wodurch das Physalin abgeschieden wird.

Eigenschaften. Amorphes, schwach gelbliches Pulver von anhaltend bitterem Geschmack. Schmilzt zwischen 180° und 190° C. unvollkommen und zersetzt sich in stärkerer Hitze, wobei es mit russender Flamme verbrennt. Wenig löslich in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser, wenig in Aether, leicht löslich in Alkohol und Chloroform.

Ammoniakalischer Bleiessig fällt gelbliche Flocken = $3PbO,C^{28}H^{15}O^{9}$. Das Physalin gleicht in der Zusammensetzung dem Cnicin.

Cnicin.

Formel = $C^{40}H^{26}O^{14}$.

Von Nativelle in Centaurea benedicta L. (Cnicus benedictus Gärtner) entdeckt und von Scribe auch in Centaurea Calcitrapa gefunden. In ähnlicher Weise wie Salicin abgeschieden, bildet es farblose Nadeln, ohne Geruch, von rein bitterem Geschmack, völlig neutral. Schmelzbar, bei stärkerer Hitze sich zersetzend. Schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, leicht in Alkohol, wenig löslich in Aether. Länger mit Wasser gekocht, bildet es eine terpenthinartige Masse. Concentrirte Salzsäure färbt sich mit Cnicin grün, unter Abscheidung öliger Tropfen.

Concentrirte Schwefelsäure löst Cnicin mit blutrother Farbe, die nach Zusatz von Wasser violett, auf $H^{3}N$-zusatz gelb wird.

Absynthiin.

Formel = $C^{40}H^{28}O^{8} + HO$ (A. Kromayer).

Geschichtliches. Die Abscheidung des Bitterstoffs des Wermuth (Artemisia Absynthium) versuchten Leonhardi (Brandes Archiv Bd. 28, S. 211), Caventou (dass. Bd. 29, S. 167), Mein (Arch. Pharm. Bd. 8. S. 61) und Luck (Ann. Chem. Pharm. Bd. 78, S. 87). Sie alle erhielten sauer reagirende Produkte; Luck's Absynthiin erschien gelb und entsprach der Formel $C^{20}H^{14}O^{6}$ oder $C^{40}H^{28}O^{12}$. A. Kromayer gelang es 1860—1861, das Absynthiin farblos und neutral zu erhalten.

Darstellung nach Kromayer.

1) Aus frischem Wermuthkraut. Der kurz vor dem Blühen gesammelte Wermuth wird im Steinmörser mit Holzpistill zerquetscht und der Saft ausgepresst. Man versetzt den durch vertheiltes Chlorophyll grün gefärbten, sehr bitter schmeckenden, trüben Saft mit etwas Weingeist, erhitzt ihn auf dem Wasserbade bis zur Gerinnung des Albumins, welches das Chlorophyll mit sich nimmt, filtrirt und fällt das braune Filtrat mit frisch bereitetem, concentrirten, wässrigen Galläpfelaufguss. Der gesammelte, mit Wasser gewaschene Niederschlag wird noch feucht mit feingeschlämmter Bleiglätte und Wasser gemengt, im Wasserbade digerirt und eingetrocknet, der Rückstand mit Weingeist ausgekocht, von dem schön grün gefärbten Auszuge der Weingeist abdestillirt und der Retortenrückstand im Wasserbade zum Syrup verdunstet. Dieser wird mit Wasser verdünnt, wo er sich nur ein wenig trübt, die Lösung mit Bleiessig vermischt, der reichlich entstandene gelbgrüne Niederschlag entfernt, das noch gelblich gefärbte Filtrat durch HS von PbO befreit und die Lösung heiss filtrirt. Das farblose Filtrat scheidet beim Verdunsten im Wasserbade das Absnythiin in öligen Tropfen ab, die bei'm Erkalten fest werden.

Durch Auskochen des ausgepressten Wermuthkrauts mit Wasser, Fällen der Abkochung mit Gerbsäure u. s. w., erhält man noch eine kleine Menge Absynthiin.

2) Aus trockenem Wermuthkraut. Man kocht das zerschnittene Kraut mit Wasser, fällt die durch Abdampfen etwas concentrirte Abkochung mit Galläpfelauguss, zerlegt den Niederschlag mit feingeschlämmter Bleiglätte wie angegeben, kocht mit Weingeist aus, destillirt von dem grünlich-gelben Filtrat den Weingeist theilweise ab und verdunstet den Retortenrückstand in einer Porzellanschale im Wasserbade. Hierbei scheidet sich ein grosser Theil des Absynthiins noch braun gefärbt als ölige, äusserst bitter schmeckende Masse ab, die erkaltet zerreiblich wird; ein kleiner Theil bleibt gelöst. Das ausgeschiedene rohe Absynthiin wird in heissem Weingeist gelöst, die Lösung mit Knochenkohle digerirt und heiss filtrirt. Bei'm Verdunsten erhält man eine ölige Ausscheidung des reineren Absynthiins, das bei'm Abkühlen körnig und zerreiblich wird. Mit Aether behandelt, löst es sich grösstentheils mit Hinterlassung einer bräunlich-gelben Masse. Bei'm Verdunsten der völlig farblosen ätherischen Lösung hinterbleibt das reine Absynthiin.

Oder man kocht das zerschnittene trockene Wermuthkraut einigemale nacheinander mit Wasser aus, concentrirt die vereinigten, schwach sauer reagirenden Abkochungen im Wasserbade und digerirt sie mit ausgewaschener, frisch geglühter Knochenkohle. Nach gehörigem Auswaschen der bitterstoffhaltigen Kohle mit kaltem Wasser, wird sie mit Weingeist ausgekocht; von den heissfiltrirten, braungefärbten, höchst bitter schmeckenden Auszügen der Weingeist theilweise abdestillirt und die rückständige Flüssigkeit langsam abgedampft. Es scheidet sich dabei rohes Absynthiin als braune balsamharzige Masse von intensiv bitterem Geschmack aus, die man von der überstehenden wässrigen Lösung trennt und in Weingeist löst. Die Lösung mischt man bis zur beginnenden Trübung mit Wasser, fällt durch Bleiessig und entfernt den dadurch erzeugten Niederschlag. Das Filtrat befreit man durch HS vom PbO und überlässt die vom PbS heiss abfiltrirte Lösung der Verdunstung, wobei sich aus derselben das Absynthiin in bräunlich-gelben, bslsamartigen Tropfen abscheidet. Aus der Mutterlauge erhält man durch Schütteln mit Aether-Alkohol noch etwas Absynthiin; ebenso aus der von der absynthiinhaltigen Kohle abfiltrirten und concentrirten Wermuthabkochung.

Zur Reinigung alles erhaltenen Absynthiins fällt man die stark mit Wasser verdünnte weingeistige Lösung desselben mit wässriger Lösung von reinem Tannin, wäscht den weissen, bald pflasterartig zusammensinkend n Niederschlag des gerbsauren Absynthiins mit kaltem Wasser, dann mit schwachem Weingeist, löst ihn in stärkerem Weingeist, vermischt mit feingeschlämmter und in Wasser vertheilter Bleiglätte, dampft im Wasserbade ein, kocht die trockene Masse mit Weingeist aus, entfernt etwa gelöstes Bleioxyd durch HS-gas und verdunstet im Wasserbade, wo dann reines Absynthiin hinterbleibt.

Eigenschaften. Aus weingeistiger Lösung scheidet sich das Absynthiin bei'm Verdampfen des Weingeists in ölig-balsamischen, schwach gelb gefärbten Tropfen aus, die herausgenommen zu harter, undurchsichtiger, undeutlich krystallinischer Masse erstarren. Bei mikroskopischer Betrachtung gewahrt man tafelförmige Kryställchen.

Bei Verdunstung seiner ätherischen Lösung bleibt es als durchsichtige, beinahe farblose Masse zurück, die bald undurchsichtig und spröde wird und zu völlig weissem, luftbeständigen Pulver zerrieben werden kann. Reagirt völlig neutral; riecht angenehm aromatisch, wermuthartig und schmeckt intensiv bitter, mit einem dem Wermuth eigenen Nachgeschmack. Fast unlöslich in kaltem Wasser, in geringer Menge löslich in heissem Wasser, wobei das überschüssige Absynthiin zu durchsichtigem Oel schmilzt; die heisse,

wässrige Lösung riecht deutlich nach Wermuth. Leicht löslich in Alkohol und in Aether. Die alkoholische Lösung trübt sich auf Zusatz von Wasser und setzt nach einiger Zeit weisse Flocken von hydratischem Absynthiin ab. Auf 115° C. erhitzt, ballt sich das Absynthiin zusammen und wird durchsichtig; er schmilzt zwischen 120° und 125° C. Stärker erhitzt, zersetzt es sich unter Verbreitung scharfer, die Augen reitzender Dämpfe. Concentrirte Schwefelsäure löst das Absynthiin mit bräunlicher, bald grünlichblau werdender Farbe, einige Tropfen Wasser zugefügt, färbt sich die Mischung dunkelblau, mehr Wasser fällt daraus grüne Flocken. Wird zu weingeistiger Absynthiinlösung concentrirte Schwefelsäure gemischt, so färbt sie sich braunroth und auf Zusatz von wenig Wasser violett.

Mit verdünnter HCl oder SO^3 gekocht, bildet sich aus dem Absynthiin ein braunes Harz, aber kein Zucker und die verdünnte Säure zeigt rothbraune Farbe und gelbgrünen Schiller. Die alkalischen Lösungen besitzen rothe bis braunrothe Farbe und denselben grünen Schiller. Alkalische Kupferoxydlösung wird durch Absynthiin nicht reducirt; aus ammoniakalischer Lösung des AgO,NO^5 scheidet es aber Ag ab. Metallsalze fällen die Absynthiinlösung nicht; Gerbsäure bewirkt darin einen rein weissen, sich pflasterartig zusammenziehenden Niederschlag, der getrocknet grauweiss, fest und pulverisirbar wird; bei 100° C. getrocknet $= 3C^{40}H^{29}O^9 + C^{54}H^{24}O^{36} + 6HO$.

Das Absynthiin steht in genetischer Beziehung zu dem bei 200°—205° C. siedenden reinen Wermuthöl $C^{20}H^{16}O^2$ und dessen Kohlenwasserstoff $C^{20}H^{14}$.



$$2(C^{20}H^{16}O^2 + 4O) = C^{40}H^{28}O^8 + 4HO.$$

Lactucin.

Formel $= C^{22}H^{14}O^8$ (A. Kromayer).

Geschichtliches. A. Buchner erhielt 1832 das unreine Lactucin als amorphe, safrangelbe Masse, Fr. Walz 1839 als schwach gelb gefärbte Kryställchen, Aubergier 1845 als weisse, völlig neutrale, in Aether unlösliche, der Borsäure ähnliche Krystallschüppchen; ebenso H. Ludwig 1847 und A. Kromayer 1862, der dasselbe der Elementaranalyse unterwarf.

Vorkommen. Im Lactucarium germanicum, dem eingetrockneten Milchsafte von Lactuca virosa. Der frisch ausrinnende Milchsaft ist rein weiss, theilt sich beim Einfliessen in kaltes destillirtes Wasser sogleich in eine hellgelbe, klare Lösung und in zähe, darin herumschwimmende, weisse Flocken. Die filtrirte hellgelbe Lösung schmeckt sehr bitter, reagirt frisch völlig neutral, scheidet bei'm Erhitzen zum Sieden geronnenes Albumin ab und nimmt dabei saure Reaction an. Auf trockene Substanz berechnet, enthält der frisch eingetrocknete Milchsaft nach H. Ludwig:

In Wasser und in Weingeist von 0,830 spec. Gew. lösliche Stoffe, darunter die Bitterstoffe Lactucin etc.	27,7 Proc.	51,5 Proc. im Wasser gelöst.
In Wasser lösliches, in Weingeist unlösliches Extract	15,0 „	
Pflanzenalbumin, schwach grau gefärbt	7,0 „	
Lactucerin, durch Vermittelung der übrigen Stoffe im Wasser gelöst erhalten	1,8 „	
Lactucerin im Milchsafte suspendirt	42,5 „	48,5 Proc. im Safte suspendirt.
Wachs, leicht schmelzbar	4,0 „	
Pectinsubstanzen, Epidermis und Cellulose, mechanisch beigemengt	2,0 „	
	100,0 Proc.	

Nach Aubergier enthält der frische Milchsaft 29 Procent feste Stoffe und 71 Procent Wasser. Alkalien färben ihn roth, Eisensalze grün.

Nach Gilbert in Magdala liefert eine 4 bis 6 Fuss hohe Staude der Lactuca virosa zur Zeit der Blüthe bis zur Samenreife gegen 1½ Drachmen trocknes Lactucarium. Das gute deutsche Lactucarium ist hellgelb bis röthlichbraun, trocken, auf frischem Bruch gelblichweiss, von kräftigem opiumähnlichen Geruch und sehr bitterem Geschmack, enthält gegen 44 bis 66 Procent Lactucerin (siehe S. 453), etwas Wachs, neutrale und saure Bitterstoffe (Lactucin, Lactucopikrin und Lactucasäure), nicht bittere, nicht flüchtige und flüchtige organische Säuren, darunter Oxalsäure (gegen 1 Procent), Pflanzenalbumin, Asparagin, Mannit (gegen 2 Procent) und 3 bis 6 Procent Aschenbestandtheile (KO an CO^2, SO^3, PO^5 gebunden, wenig CaO, Fe^2O^3 und Spuren MnO). Mit dem Alter mengen sich braune Huminstoffe als Zersetzungsprodukte bei.

Darstellung des Lactucins nach A. Kromayer und H. Ludwig. Zerriebenes deutsches Lactucarium wird mit der 1½fachen Menge heissen Wassers übergossen, die wieder völlig erkaltete Flüssigkeit von dem Ungelösten abgepresst und letzteres mit 1½ Theile kalten Wasser gewaschen. Das so von leicht löslichen Stoffen (Mannit, Oxalsäure etc.) befreite Lactucarium wird so oft mit neuen Mengen Wasser ausgekocht, bis die letzte Abkochung kaum noch bitter schmeckt. Sämmtliche Abkochungen werden vereinigt und im Wasserbade auf das halbe Gewicht des in Arbeit genommenen Lactucariums eingedampft. Nach dem Erkalten hat sich aus der Flüssigkeit eine braune, körnige, balsamartige Masse ausgeschieden, die man von der Mutterlauge trennt, in der nöthigen Menge heissen Wassers löst und mit Bleiessig ausfällt. Die heisse Lösung filtrirt man vom Bleiniederschlage ab, wäscht diesen mit siedendem Wasser, entfernt aus den Filtraten durch HS das PbO, wäscht das PbS mit heissem Wasser und verdunstet das Filtrat im Wasserbade bis zum Erscheinen einer Krystallhaut. Die nach 24stündiger Ruhe abgeschiedenen, körnigen, gelben Krystalle des rohen Lactucins werden von der Mutterlauge getrennt, in heissem, mässig starken Weingeist gelöst, die Lösung mit Knochenkohle gekocht, das farblose Filtrat zur Krystallisation der freien Verdunstung überlassen und die gewonnenen Krystalle aus Weingeist umkrystallisirt.

Eigenschaften. Das Lactucin bildet glänzende, weisse Blättchen (rhombische Täfelchen) von stark bitterem Geschmack und neutraler Reaction. Es schmilzt bei'm Erhitzen zu farbloser Flüssigkeit, die in stärkerer Hitze sich bräunt und verkohlt, ohne zu sublimiren. Sehr wenig löslich in kaltem, leichter löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Weingeist, nur wenig löslich in Aether. Concentrirte Schwefelsäure löst es farblos auf; erst bei schwacher Erwärmung färbt sie sich damit schön kirschroth. Mit concentrirter Salzsäure erwärmt, färbt sich die Lösung des Lactucins rothgelb und scheidet braune, harzige Flocken ab (Zuckerbildung findet dabei nicht statt). Eine wässrige Lactucinlösung, mit Kupfervitriol und Aetzkalilauge gekocht, färbt sich braun und scheidet Cu^2O ab. Silberoxyd, frisch durch Kalilauge gefällt, wird zu spiegelndem Ag reducirt. Aetzende Alkalien und Kalkwasser ertheilen der farblosen Lactucinlösung rosenrothe Färbung und vernichten ihre Bitterkeit. Keine Fällung durch Bleiessig, Gerbsäure, keine auffällige Färbung durch Jodwasser oder Fe^2Cl^3 oder essigsaures Eisenoxyd.

Die in den Mutterlaugen des Lactucins befindlichen amorphen, gefärbten Bitterstoffe (Lactucopikrin und Lactucasäure) bedürfen weitere Untersuchungen. Vergl. Arch. Pharm. 1847, Bd. 50, S. 133 und Kromayer's Bitterstoffe S. 80.

Taraxacin. Im Milchsafte von Taraxacum officinale von Polex (1839) entdeckt. Nach A. Kromayer reagirt dieser Milchsaft neutral, nimmt

aber rasch saure Reaction an. Man kocht den eingetrockneten Milchsaft mit Wasser wiederholt aus, behandelt die Abkochungen mit Knochenkohle und entzieht dieser den aufgenommen Bitterstoff durch siedenden Weingeist. Nach Entfernung des Weingeist fällt man die Lösung mit Bleiessig, behandelt die Mutterlauge mit HS, verdunstet das Filtrat und entzieht dem Abdampfrückstande durch Aether ein kratzend schmeckendes Harz. Das Taraxacin bleibt als eine farblose, amorphe, höchst bitter schmeckende Masse zurück (A. Kromayer). Polex will es in Kryställchen erhalten haben, deren bitterscharfer Geschmack aber andeutet, dass sie noch ein Gemenge waren.

Das geschmacklose Harz der Löwenzahnmilch, das Taraxacerin bildet weisse kryst. Anhäufungen, schmeckt in weingeistiger Lösung scharf und hat die Formel $C^{16}H^{16}O^{2}$ (A. Kromayer).

Santonin oder Santonsäure.

Formel = $C^{30}H^{18}O^{6}$. Aequivalent = 246.

Entdeckt 1830 von Alms und Kahler; später von H. Trommsdorff, Liebig, Heldt u. A. untersucht.

Vorkommen. Im sogenannten Wurmsamen (Semen seu Flores Cinae, Semen Santonici), den unaufgeschlossenen Blüthenköpfchen von Artemisiaarten aus der Abtheilung Seriphidium. Das Santonin wird darin von ätherischem Oel, $C^{20}H^{16}O^{2}$, Harz, Wachs etc. begleitet.

Darstellung.

1) Nach H. Trommsdorff. 4 Theile gröblich gepulverter Wurmsamen werden mit 1½ Theilen trockenen Aetzkalk gemischt und 3mal nacheinander jedesmal mit 16 bis 20 Theilen Branntwein von 0,93 bis 0,94 spec. Gew. bei Digestionswärme ausgezogen und die vereinigten Auszüge werden destillirt, auf 16 bis 12 Theile Rückstand. Nach dem Erkalten filtrirt man die Lösung von den ausgeschiedenen harzigen Stoffen ab, dampft auf die Hälfte ein, säuert mit Essigsäure an und lässt erkalten. Das Santonin hat sich in federig gruppirten Kryställchen abgeschieden, gemengt mit braunem Harze. Die Mutterlauge gibt bei'm Abdampfen zum Syrup und Vermischen desselben mit kaltem Wasser noch etwas Santonin. Man wäscht sämmtliches rohes Santonin mit sehr kleinen Mengen kalten Weingeist, welcher das Harz aufnimmt, löst das hinterbleibende Santonin in der 8—10fachen Menge 80grädigem siedenden Weingeist, kocht mit gereinigter Knochenkohle, filtrirt siedend und lässt krystallisiren. Die farblosen Krystalle des Santonins werden vor Licht geschützt (um Gelbfärbung zu verhüten) gesammelt, getrocknet und in geschwärzten Gläsern aufbewahrt. Aus den weingeistigen Waschflüssigkeiten

gewinnt man den Rest des Santonins durch Abdestilliren des Weingeists, Auflösen des Rückstandes in warmer Kalilauge, Verdünnen mit 10 Theilen Wasser, schwaches Ansäuern mit Essigsäure, rasches Abfiltriren des ausgeschiedenen Harzes und Hinstellen des Filtrats zum Krystallisiren.

2) Nach Calloud. 10 Kilogramme Wurmsamen werden mit 600 Grammen Aetzkalk vermischt und mit 80 Liter Wasser gekocht, der Rückstand wird nach dem Abpressen des Auszugs noch einige Male mit neuen Wassermengen gekocht, die vereinigten filtrirten Auszüge werden auf 12—10 Liter eingekocht und mit Salzsäure angesäuert. Das nach einigen Tagen auskrystallisirte Santonin wird mit 1 Liter heissen Wasser gewaschen, mit 50 Grammen verdünnter Aetzammoniakflüssigkeit angerieben und mit kaltem Wasser gewaschen (wodurch Harz entfernt wird); nun in 3 Litern starken Weingeist heiss gelöst, durch Knochenkohle entfärbt und krystallisiren gelassen.

Lecocq entfärbt die Lösung des sansonsauren Kalks mit Knochenkohle und scheidet dann durch HCl das Santonin ab.

Eigenschaften des Santonins. Farblose, glänzende, platte, 6seitige Säulen des rhombischen Systems, ohne Geruch und erst nach einiger Zeit bitter schmeckend (wegen geringer Löslichkeit; die weingeistige Santoninlösung schmeckt sehr bitter). Spec. Gew. = 1,247 bei 21° C. Schmilzt bei 169° bis 170° C. ohne Gewichtsverlust zu farbloser Flüssigkeit, die bei'm Erkalten krystallinisch erstarrt. Vorsichtig stärker erhitzt, gibt es weisse Dämpfe, die sich zu Nadeln von unverändertem Santonin verdichten. Rasch erhitzt, wird es zersetzt und gibt ein amorphes, gelbes Sublimat, das durch Aetzkali geröthet wird. An der Luft erhitzt, gibt es Dämpfe, die mit russender Flamme verbrennen.

Löslich in 4000 bis 5000 Theilen kalten, in 250 Theilen siedenden Wasser, in 43 Theilen Weingeist von 0,85 spec. Gew. bei 15° C., in 2,7 Theilen desselben bei 80° C., in 280 Theilen Weingeist von 0,93 spec. Gew. bei 15° C. und in 10 Theilen desselben bei 84° C., in 75 Theilen kalten und in 42 Theilen siedenden Aether und in 3 Theilen Chloroform. Auch in ätherischen und fetten Oelen löslich. Die Lösungen reagiren neutral.

Gerbsäure gibt in einer siedend gesättigten wässrigen Santoninlösung einen gelben Niederschlag, löslich in Weingeist. Dem

Lichte ausgesetzt, färbt sich das Santonin rasch gelb, ohne Aenderung seiner procentischen Zusammensetzung.

Mit Säuren verbindet sich das Santonin nicht, löst sich aber in concentrirter Essigsäure reichlich auf. Concentrirte Schwefelsäure löst es farblos, bei'm Stehen wird die Lösung erst gelb, dann schwarzbraun. Mit verdünnter SO^3 gekocht, gibt es harziges Santonin, aber keinen Zucker (O. Schmidt 1865). Mit weingeistiger Aetzkalilösung gekocht, gibt es ein Harz und eine in Wasser lösliche, braune, syrupartige Säure, die durch Bleiessig fällbar ist, aber Cu^2O^2 in alkalischer Flüssigkeit nicht reducirt (H. Ludwig und E. Pfeiffer). Mit Salpetersäure behandelt, liefert das Santonin eine durch Wasser fällbare, bittere Substanz, Bernsteinsäure, Oxalsäure und Blausäure.

Santonsaure Salze. Die gesättigten Auflösungen derselben werden bei'm Kochen zersetzt.

Santonsaures Kali erhält man durch Auflösen des Santonins in heissem wässrigen kohlensauren Kali, Eindunsten, Ausziehen des Rückstandes mit Weingeist und Verdunsten. Es bildet eine undeutlich kryst. gelblichweisse, hygroskopische Masse von alkalischer Reaction und alkalisch-bitterem Geschmack. Wird die gesättigte wässrige Lösung desselben gekocht, so krystallisirt bei'm Erkalten reines Santonin.

Wird Santonin mit Kali und schwachem Weingeist erwärmt, so färbt sich während der Auflösung des Santonins die Flüssigkeit weinroth und wird wieder farblos, sobald die Auflösung erfolgt ist.

Gelbgewordenes Santonin gibt hierbei nur intensivere gelbe Färbung; bei der Sättigung verschwindet auch diese und Salzsäure scheidet aus der Lösung farbloses Santonin ab. Mit KO,HO geschmolzen, färbt sich Santonin ebenfalls roth. Nach Heldt geht hierbei das Santonin durch Wasserverlust in den gefärbten Körper über und dieser durch Wasseraufnahme in das Santonin zurück.

Santonsaures Natron $= NaO,C^{30}H^{18}O^6 + 8HO$. Wie das Kalisalz zu bereiten, nur dass NaO,CO^2 zur Sättigung genommen wird. Farblose rhombische Krystalle, die am Lichte nicht gelb werden.

Santonsaurer Kalk = $CaO,C^{30}H^{18}O^{8} + HO$ (bei 100° C.), weisse, seideglänzende Krystalle, löslich in Wasser und Weingeist.

Santonsaures Eisenoxyd ist ein isabellgelber Niederschlag.

Santonsaures Bleioxyd = $PbO,C^{30}H^{18}O^{6}$ (bei 120° C.) bildet farblose, seideglänzende Nadeln, etwas löslich in siedendem Wasser, löslich in Weingeist.

Anwendung des Santonins. In kleinen Dosen innerlich, mit Vorsicht. Verwechselungen mit Strychnin sind hin und wieder vorgekommen. Damit es sich nicht gelb färbe, muss es vor Licht geschützt aufbewahrt werden.

Cascarillin.

In der Cascarille (der Rinde von Croton Eluteria Swartz) von Duval (1847) entdeckt. Die wässrige Abkochung der gröblich gepulverten Rinde wird durch Bleizucker gefällt, das Filtrat durch HS von PbO befreit, das Filtrat auf ⅓ eingedampft, mit Thierkohle behandelt, filtrirt und langsam verdunstet. Das Cascarillin setzt sich in Krystallen und in balsamartigen Tropfen ab; man wäscht es mit 78grädigem Weingeist, löst es in 90grädigem, entfärbt die Lösung durch Thierkohle und lässt krystallisiren. Das Cascarillin bildet farblose und geruchlose Nadeln oder Schüppchen von höchst bitterem Geschmack und neutraler Reaction. Schmilzt bei'm Erhitzen, erstarrt bei'm Erkalten harzartig und zersetzt sich in stärkerer Hitze.

Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung wird durch Metallsalze nicht gefällt, nicht einmal durch Bleiessig. Ammoniak färbt das Cascarillin gelb, ohne es zu lösen. Salzsäure löst dasselbe mit violetter, concentrirte Schwefelsäure mit tiefrother Farbe; Wasser fällt daraus ein grünes Pulver.

Cusparin.

Aus der ächten Augusturarinde (von Cusparia febrifuga Humb. oder Galipea officinalis Hancock) von Pfaff amorph, von Saladin (1835) krystallinisch abgeschieden. Es krystallisirt aus dem Weingeistextracte der Rinde und wird durch Behandeln der weingeistigen Lösung der Krystalle mit Bleioxyd gereinigt. Farblose Nadeln und Tetraëder, die bei gelinder Wärme unter Verlust von 23 Procent HO schmelzen und sich in stärkerer Hitze zersetzen. Löst sich in 185 Th. Wasser bei 15° C., in 91 Theilen Wasser bei 100° C., in 3 Theilen kalten Weingeist von 0,853 spec. Gew. Unlöslich in Aether und ätherischen Oelen. Wird aus seiner wässrigen Lösung durch Gerbsäure käsig gefällt. Chlor färbt es gelb, concentrirte Schwefelsäure braunroth.

Limonin = $C^{42}H^{25}O^{13}$ (C. Schmidt 1844).

In den entschälten Samen von Citrus medica und C. Aurantium von Bernays (1840) aufgefunden. Krystallisirt aus dem weingeistigen Auszuge der zerstossenen Kerne in farblosen, rhombische Krystallen, die bei 244° C. schmelzen und in stärkerer Hitze verkohlen. Sehr schwer löslich in Wasser und Aether. Neutral. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe. Von stark bitterem Geschmack.

Hesperidin, von Lebreton (1830) aus unreifen Pomeranzen ausgeschieden, bildet farbloses Krystallpulver von schwach bitterem Geschmack, schmilzt bei 109° C., löst sich in 600 Theilen siedenden Wasser, leichter in

Weingeist, reagirt neutral, wird durch Fe^2Cl^3 und durch concentrirte Säuren geröthet.

Liriodendrin, von Emmet aus der Wurzelrinde von Liriodendron tulipifera gewonnen, bildet farblose, neutrale Tafeln, die bei 83° C. schmelzen, ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Salzsäure färbt es grün (Berzelius Jahresbericht 1833, XII, 271).

2. Ozogene Pikride.

Reine Bitterstoffe, die zu den ätherischen Oelen und Camphoren in naher Beziehung stehen.

Olivil.

Formel = $C^{28}H^{18}O^{10} + 2HO$ (Ascanio Sobrero 1845).

Entdeckt 1816 von Pelletier im Gummiharz des Oelbaums (Olea europaea).

Dieses Harz dient in Italien zum Räuchern in Krankenzimmern; es entwickelt, auf erhitztes Metallblech gestreut, einen an Gewürznelken und Benzoë erinnernden Geruch. Neben Olivil enthält es Bassorin, ein in Aether lösliches und ein darin kaum lösliches Harz. Das mit Aether erschöpfte Pulver des Gummiharzes wird mit siedendem Weingeist von 0,844 ausgezogen; bei'm Erkalten des heissfiltrirten Auszugs krystallisirt das Olivil in weissen Nadeln von neutraler Reaction und bittersüssem Geschmack. Aus heissem Wasser krystallisirt es mit Wassergehalt. Mit wenig Wasser auf 70° C. erhitzt, schmilzt es darin zu einem schweren Oele. Für sich schmilzt es erst zwischen 118° und 120° C.; das wieder erstarrte, amorphe Olivil schmilzt bei 70° C. Bleiessig fällt aus wässriger Lösung die weisse Verbindung $3PbO,C^{28}H^{18}O^{10}$. Die Auflösung des Olivils in Kalilauge färbt sich bald gelblich, blassgrün und braun. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das Olivin in Olivirutin, $C^{28}H^{16}O^{8}$, ein blutrothes Harz. Bei der trockenen Destillation gibt das Olivil die nach Gewürznelkenöl riechende ätherisch-ölige, farblose Pyrolivilsäure $C^{20}H^{14}O^{6}$ (siehe bei Nelkensäure S. 393).

Tanacetin. Von Leroy (1845) aus den Blüthen von Tanacetum vulgare nach der Methode der Digitalingewinnung abgeschieden.

Bildet gelblichweisse, geruchlose Warzen, leicht in Aether, weniger leicht in Alkohol, noch weniger in Wasser löslich, welches aber einen sehr bitteren Geschmack davon annimmt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit hyacinthrother Farbe-

Bei'm Erhitzen wird es unter Verbreitung von Dämpfen, die nach den Blüthen von Melilotus riechen, zersetzt.

Melilotsaures Cumarin siehe S. 374.

Scordiin.

Von Winckler (1831) aus dem Kraute von Teucrium Scordium abgeschieden durch Fällung der wässrigen Lösung des Weingeistextracts mit Bleizucker, Eindampfen des durch HS vom PbO befreiten Filtrats und Behandeln des Abdampfrückstandes mit Aether, welches das Scordiin aufnimmt. Bei'm Verdunsten des Aethers hinterbleibt es als amorphe, honiggelbe, zu weissem Pulver zerreibliche Masse von angenehm aromatischem, stark bitteren Geschmack, unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser, welches aber davon einen stark bitteren Geschmack annimmt. Kalilauge löst es mit gelber, concentrirte Schwefelsäure mit brauner Farbe.

Marrubiin.

Entdeckt von Mein, näher untersucht von Ed. Harms (vergl. Archiv der Pharm. August 1855) und A. Kromayer (Archiv d. Pharm. Decbr. 1861).

Vorkommen. In Stengel und Blättern des weissen Andorns (Marrubium vulgare).

Darstellung nach Ed. Harms. Das wässrige Extract des trockenen Krautes wird mit Alkohol behandelt, der weingeistige Auszug mit reichlicher Menge Kochsalz und mit $^1/_3$ Volumen Aether versetzt und tüchtig durchgeschüttelt. Die aufschwimmende ätherisch-weingeistige Schicht liefert abgehoben und verdunstet Krystalle von Marrubiin, etwa 2 Gramme aus $12^1/_2$ Kilogrammen Herb. Marrubii.

Nach A. Kromayer zerquetscht man das frische Kraut, zieht es mit heissem Wasser aus, behandelt die concentrirten Auszüge mit gekörnter Knochenkohle, welche das Marrubiin aufnimmt. Der mit kaltem Wasser gewaschenen Kohle entzieht man durch kochenden Weingeist das Marrubiin. Nach Entfernung des Weingeists durch Destillation und Abdampfen im Wasserbade, behandelt man den Rückstand mit Aether, welcher das Marrubiin auflöst. Bei'm Verdunsten bleibt eine zähe Masse, aus welcher nach längerem Stehen Marrubiinkrystalle sich abscheiden. Ein grosser Theil des Marrubiins bleibt aber amorph.

Eigenschaften. Das Marrubiin krystallisirt in farblosen, rhombischen Tafeln, oder dicken, vierseitigen, gypsartigen Zwillingskrystallen, oder in sternförmig gruppirten Nadeln; am besten, wenn man eine siedende alkoholische Lösung desselben bis zur beginnenden Trübung mit siedendem Wasser vermischt und dann langsam erkalten lässt. Das anfangs ölig abgeschiedene Marrubiin verschwindet auf Zusatz von etwas Weingeist, um bald darauf in nadelförmigen Krystallen wieder zu erscheinen. Bei'm Umkrystallisiren aus heissen Lösungen, nimmt ein Theil desselben stets amorphen Zustand an, gibt aber, in Weingeist gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur offen hingestellt, wieder warzig krystallinische Massen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, deshalb bemerkt man den bitteren Geschmack erst nach einigem Verweilen desselben im Munde. Die heissbereitete wässrige Lösung schmeckt stark bitter. Alkohol und Aether lösen es leicht. Die alkoholische Lösung schmeckt intensiv bitter, hintennach etwas kratzend; sie reagirt völlig neutral. Schmilzt bei 148° C. (Harms), bei 160° C. (Kromayer) und erstarrt bei'm Erkalten strahlig krystallinisch.

In der Glasröhre erhitzt, entwickelt es unerträglich stechenden, senfölartigen Geruch und destillirt in öligen Tropfen über, ohne Rückstand zu lassen. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit braungelber, Salpetersäure mit gelber Farbe. Alkalien sind ohne Wirkung auf das Marrubiin, ebenso Salzsäure; Fe^2Cl^3 färbt es nicht, Metallsalze und Gerbsäure fällen es nicht, ammoniakalischer Silbersalpeter wird selbst kochend dadurch nur schwach reducirt. Wahrscheinlich ist das Marrubiin eine Allylverbindung.

Hopfenbitter.

Die Harzdrüschen auf den Schuppen der weiblichen Kätzchen des Hopfens (Humulus Lupulus) bilden den Hopfenstaub (von Ives unpassend Lupulin genannt). Derselbe enthält nach Chevallier und Payen rothgelbes Harz, ätherisches Oel, Hopfenbitter, Gerbsäure u. s. w. Das ätherische Oel der Hopfendrüschen ist nach Personne ein Gemenge eines Kohlenwasserstoffs $C^{20}H^{16}$ mit Valerol $C^{12}H^{10}O^2$ und Valeriansäure.

Nach R. Wagner ist das ätherische Oel des Hopfens ein Gemenge aus $C^{20}H^{16}$ und $C^{20}H^{18}O^{2}$, schmeckt brennend und schwach bitter.

Zur Abscheidung des Hopfenbitters zieht man den Hopfenstaub mit Alkohol aus, fügt Wasser zu, destillirt den Weingeist ab, verdünnt mit mehr Wasser und entfernt das ausgeschiedene Harz, fügt etwas Kalkmilch hinzu, verdampft das Filtrat zur Trockne, zieht den Rückstand mit Aether aus, löst in Alkohol und verdunstet die Lösung.

Das Hopfenbitter hinterbleibt als amorphe, spröde, schwach gelbliche Masse, neutral, geruchlos, aber bei starker Erhitzung nach Hopfen riechend und von stark bitterem Hopfengeschmack. Löslich in 20 Theilen siedenden Wasser; bei'm Verdampfen der Lösung scheidet es sich in öligen Tropfen ab, die bei'm Erkalten spröde und zerreiblich werden. Die Lösung schäumt bei'm Schütteln und wird weder durch Gerbsäure, noch durch Bleiessig gefällt (Payen und Chevallier).

Lermer erhielt aus frischem Hopfen durch Behandlung mit Aether, Kalilauge, Kupfervitriol etc. das Hopfenbitter in sauer reagirenden Krystallen, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Das Hopfenbitter-Kupferoxyd = $CuO,C^{32}H^{25}O^{7}$ (siehe Wittstein's Vierteljahrsschrift XII, 504).

3. Pikride, bei denen es noch auszumitteln ist, ob sie zu den Farbstoffen oder ätherischen Oelen und Harzen in chemischer Beziehung stehen.

Anthiarin.

Formel = $C^{28}H^{20}O^{10} + 4HO$ (Mulder).

Vorkommen. Im Upas Anthiar, dem Pfeilgift der Ureinwohner von Borneo (der Dayaken), Sumatra (der Batakker), Celebes und der Molukken (der Alifuren). Nach E. Mayer bezeichnet in der malayischen und javanischen Sprache Upas jedes Pflanzengift (während thierisches Gift Radjom und mineralisches Warangam heisst); Pohon Upas bedeutet Giftbaum, von welchem 2 Arten Upas Antjar und Upas Tjoeté zur Bereitung des Wurflanzen- und Pfeilgifts dienen. Die vergifteten Pfeile werden aus Blasröhren geschossen. Nach Lechenault stammt Upas Tjoeté von Strychnos Tieuté; Pelletier und Caventou beschreiben es als ein hartes Extract, das in dünnen Lagen gelblich, in Stücken dunkelbraun ist, in hohem Grade bitter schmeckt und neben zwei nichtgiftigen Stoffen: einem durch NO^{5} roth werdenden gelben Farbstoff und einer braunen, in Alkohol löslichen, durch NO^{5} grün werdenden Substanz, das höchst giftige Strychnin enthält; hieraus erklären sich die Symptome von Tetanus bei den durch Upas Tjoeté Vergifteten.

Upas Anthiar stammt nach Lechenault von der strauchartigen Anthiaris toxicaria; es bildet nach Caventou und Pelletier eine feste, rothbraune Masse von Wachsconsistenz, schmeckt äusserst bitter, hintennach scharf, bewirkt ein Gefühl von Erstarrung auf der Zunge und im Schlunde, bringt Convulsionen und Symptome von Leiden des Darmkanals, mit Diarrhöe und Erbrechen hervor und tödtet erst nach längerer Zwischenzeit. Es enthält kein Strychnin.

Nach E. Meyer stellt das in Bambusröhrchen eingeschlossene Upasgift eine schwarzbraune Latwerge von klebrig-zäher Beschaffenheit dar, die zu einer schwarzen Kruste eintrocknet.

In einem von Blume auf Java von Anthiaris toxicaria gesammelten Anthiargift fand Mulder 3,6 Procent Anthiarin, 21 Procent Harz, 7 Procent Myricin (Anthiarwachs) = $C^{20}H^{18}O^2$, 16 Procent Pflanzenalbumin, 12 Procent Gummi, 6 Procent gemeinen Zucker und 44 Procent extractartige Stoffe, die wegen Rückhalts von etwas Anthiarin noch giftig wirkten.

Das **Anthiarin** erhielt Mulder aus dem weingeistigen Auszuge des Upas Anthiar, nachdem daraus Myricin und Harz sich abgesetzt hatten, durch Zusatz von Wasser, Filtriren und Eindampfen des Filtrats zum Syrup bei'm Stehen des letzteren krystallisirt.

Es bildete feine, weisse, geruchlose Schuppen, specifisch schwerer als Wasser, völlig neutral, von stark bitterem Geschmack, löslich in 251 Theilen Wasser bei 22° C., in 27 Th. siedenden Wasser, 70 Th. Alkohol und 2800 Th. Aether. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen es ohne sichtbare Veränderung. Schmilzt bei 225° C. und beginnt bei 245° C. sich zu zersetzen. 1 Milligramm Anthiarin, bei einem Hunde oder Kaninchen auf eine Wunde gebracht, tödtet das Thier innerhalb 10—15 Minuten unter den gewaltsamsten Convulsionen (Mulder).

Mudarin.

In der Wurzelrinde von Calotropis Mudarii Buch., einer ostindischen, scharfen Milchsaft führenden Asklepiadee von Duncan (1833) entdeckt. Bei'm Behandeln des alkoholischen Extracts der Rinde mit kaltem Wasser löst es sich auf, unter Rücklassung von Harz. Es bildet eine geruchlose, amorphe, hellbraune Masse von ekelhaft bitterem Geschmack. Die kalt bereitete concentrirte Lösung wird schon bei 23° C. unklar, gelatinirt bei 35° C. und gibt bei 37° C. ein Coagulum, das bei 82° C. zu pechartiger Masse zusammensinkt, die auch in siedendem Wasser diese Consistenz behält, aber bei mehrtägiger Berührung mit kaltem Wasser sich wieder löst. Weingeist löst die pechartige Masse auf; nach Entfernung des Weingeists tritt das Gerinnungsvermögen wieder ein. Mudarin wirkt so stark brechenerregend, wie Emetin.

Quassiin oder Quassit.

Formel = $C^{20}H^{12}O^6$ (Wiggers).

Im Quassiaholze (von Quassia amara) von Winckler 1825 entdeckt.

Darstellung nach Wiggers. Die wässrige Abkochung des geraspelten Quassiaholzes wird auf $^2/_3$ vom Gewicht des genommenen Holzes concentrirt, zur Entfernung von Pectinstoffen 24 Stunden mit etwas Kalkhydrat unter Umrühren digerirt, die in Blau und Gelb schillernde Flüssigkeit im Wasserbade eingedickt und das Extract mit 90procentigem Weingeist ausgezogen. Der Weingeist wird im Wasserbade abdestillirt, der trockene Rückstand in möglichst wenig absoluten Alkohols gelöst und die Lösung mit Aether gemischt, so lange noch extractartige Stoffe gefällt werden. Die klare Lösung wird destillirt und der Rückstand so oft in gleicher Weise mit Alkohol und Aether behandelt, bis die weingeistige Lösung sich ohne Trübung mit Aether mischt; dann fügt man etwas Wasser zur Lösung und lässt sie verdunsten, wo dann aus dem Rückstande das Quassiin krystallisirt.

Eigenschaften. Mattweisse Prismen, ohne Geruch, von ausserordentlich bitterem Geschmack. Aus ätherischer oder alkoholischer Lösung erhält man es als durchsichtigen, amorphen Firniss, der mit Wasser be-

netzt, weiss und undurchsichtig wird. Löst sich in 222 Theilen Wasser von 12° C., leicht in Weingeist, noch leichter in absolutem Alkohol, nur wenig in Aether. Mischt man warmes Wasser zur gesättigten alkolischen Lösung, so krystallisirt bei'm Erkalten das Quassiin. Es schmilzt über 100° C., verliert dabei 1,75 Procent Wasser und erstarrt bei'm Erkalten zu gelblicher, amorpher Masse; in stärkerer Hitze wird es zerstört. Verbindet sich nicht mit Säuren, noch mit Alkalien, letztere vermehren aber dessen Löslichkeit in Wasser. Seine wässrige Lösung wird nicht verändert durch HgCl, Fe^2Cl^3 und Bleiessig (Wiggers).

Cornin oder Corninsäure.

In der Wurzelrinde von Cornus florida, die in Nordamerika als Fiebermittel gebraucht wird, 1836 von Geiger entdeckt. Neben Cornin enthält diese Rinde ein indifferentes kryst. Harz, zwei Farbstoffe, viel eisenbläuenden Gerbstoff, Stärkemehl, Gummi, etwas Zucker und oxalsauren Kalk.

Das Cornin bildet sehr bitterschmeckende, in Wasser, Weingeist und in Aether lösliche Krystalle, die bei'm Erhitzen sich zersetzen. Die sauer reagirende wässrige Lösung wird durch Bleiessig und durch salpetersaures Silberoxyd weiss und körnig krystallinisch gefällt.

V. Seifenstoffe oder Acride.

Kratzend- und scharf schmeckende Extractivstoffe.

A. Acroglykoside.

Sie lassen sich mit Säuren spalten: in Zucker und harzige, scharfe oder kratzend schmeckende Stoffe.

Zu ihrer Darstellung sind ähnliche Methoden anzuwenden, wie zur Gewinnung der Bitterstoffe.

Saponin.

Formel = $C^{128}H^{106}O^{72}$ (Fr. Rochleder 1862).

Entdeckt von Schrader (1809) in der Wurzel von Saponaria officinalis.

Findet sich ausserdem in Rad. Saponariae levanticae (der Wurzel von Gypsophila Struthium) und in anderen Pflanzen aus der Familie Sileneae, namentlich in den Samen von Agrostemma Githago (den Kornraden), in Dianthus Carthusianorum, D. caryophyllus, D. caesius, D. prolifer, Lychnis chalcedonica, L. vespertina, L. Flos cuculi, Silene inflata und S. nutans.

Sodann in mehren Primulaceen, so in den Wurzeln von Anagallis arvensis und A. coerulea und Primula veris; in der Rinde der Spiraeacee Quillaja Saponaria, der Polygalee Monina polystachya, in der Monesiarinde (von der Sapotee Chrysophyllum glycyphlaeum). Was man früher Monesin, Moninin, Quillajin, Primulin, Githagin, Struthiin etc. nannte, ist jetzt als Saponin erkannt.

Darstellung aus Rad. Saponariae levanticae nach L. Bley. Die zerstossene Wurzel wird durch Aether von Fett befreit, dann mit

Weingeist ausgekocht, von dem Auszuge der Weingeist im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand vorsichtig verdunstet. Das Saponin (sog. Struthiin) scheidet sich in weissen, wie geriebener Merrettig aussehenden Flocken ab, die zu dünnen, amorphen Schüppchen eintrocknen. Die Wurzel liefert davon 0,8 Procent.

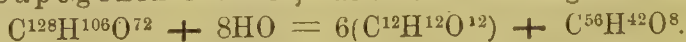
Rochleder und Schwarz erschöpfen die zerschnittene Wurzel mit siedendem Weingeist von 0,824 specifischem Gewicht, erkälten das Filtrat, sammeln das nach 24 Stunden abgesetzte rohe Saponin, waschen es mit Aether und Weingeist und trocknen es bei 100° C. Zur völligen Reinigung lösen Rochleder und von Payr das Saponin in möglichst wenig Wasser, fällen die Lösung durch gesättigtes Barytwasser, waschen den Niederschlag von Saponinbaryt mit Barytwasser, lösen ihn in reinem Wasser, fällen durch Kohlensäuregas den Baryt und aus dem Filtrate durch ätherhaltigen Alkohol das reine Saponin.

Abscheidung aus Kornraden nach Scharling. Die gemahlenen Samen werden mittelst Aethers von Fett befreit, darauf mit 84procentigem Weingeist erschöpft, der Auszug durch Destillation vom Weingeist befreit und der getrocknete Rückstand mit 92 procentigem Weingeist ausgekocht. Das bei'm Erkalten sich abscheidende Saponin (sog. Githagin) wird in Wasser gelöst, mit Bleizucker gemischt und aus dem Filtrate durch Bleiessig das Saponin gefällt. Das gesammelte, gewaschene Saponinbleioxyd wird unter Wasser durch HS zerlegt und das Filtrat verdunstet. Die dabei sich abscheidenden Gallertflocken entfernt man und fällt aus der concentrirten Lösung durch absoluten Alkohol das Saponin.

Eigenschaften. Das Saponin bildet eine amorphe, farblose, dem arabischen Gummi gleichende, zu weissem Pulver zerreibliche Masse, für sich geruchlos, aber in wässriger Lösung von widrigem Geruch. Der Staub des Saponins reizt heftig zum Niesen. Es schmeckt anfangs süsslich, dann brennend und beissend und bewirkt anhaltendes Kratzen im Halse. Das Saponin löst sich leicht in Wasser zu einer bei'm Schütteln wie Seifenwasser schäumenden Flüssigkeit (noch bei Gehalt von $^1/_{1000}$ Saponin schäumt die Lösung). Ein Tropfen der wässrigen Lösung ins Auge gebracht, bewirkt heftige brennende Schmerzen und Erweiterung der Pupille.

10 Gran Githagin tödteten ein Kaninchen in 5 Minuten (Scharling). Es löst sich in 400 Theilen absoluten Alkohol, leichter in wässrigem Weingeist, nicht in Aether. Bleizucker fällt wässrige Saponinlösung gallertartig, Bleiessig käsig; der Niederschlag löst sich in Essigsäure. Keine Fällung bewirken HgCl, $PtCl^2$, Gerbsäure. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Saponin roth, dann blaugrün Mit Salpetersäure behandelt gerinnt das Saponin wie Eiweiss und wird unter Bildung gelber amorpher Säure, gelber Krystalle, Schleimsäure und Oxalsäure zersetzt. Bei'm Erhitzen zersetzt sich das Saponin unter Bildung eines öligsauren Destillats. Die wässrige Saponinlösung verschluckt bei'm Aufbewahren Sauerstoffgas, entwickelt C^2O^4 und setzt weisse elastische Flocken ab.

Kocht man reines Saponin in einer Atmosphäre von C^2O^4 mit wässriger Salzsäure, löst die abgeschiedenen Flocken in absolutem Alkohol und leitet durch die siedende Lösung mehre Stunden lang Salzsäuregas, so erhält man eine vollständige Spaltung des Saponins in Zucker und krystallisirbares Sapogenin $C^{56}H^{42}O^8$, nach der Gleichung:



$$C^{128}H^{106}O^{72} + 8HO = 6(C^{12}H^{12}O^{12}) + C^{56}H^{42}O^8.$$

Bei Anwendung wässriger Salzsäure entsteht nur unvollständige Spaltung und man erhält je nach der Dauer des Kochens durch Abtrennung von 2 oder 4 bis 5 Aequivalenten $C^{12}H^{12}O^{12}$ die intermediären, amorphen, gallertartigen Spaltungsprodukte $C^{104}H^{82}O^{48}$ oder $C^{80}H^{62}O^{28}$ oder $C^{68}H^{52}O^{18}$.

Der aus Saponin erhaltene Zucker ist im Momente der Abscheidung wie Gummi in Alkohol fast unlöslich und gibt keine Krystalle.

Das Sapogenin = $C^{56}H^{42}O^{8}$ bildet weisse Krystalle, unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Weingeist, kaum löslich in Kalilauge. Aus der leicht erfolgenden Lösung in kalihaltigem Weingeist wird durch wässriges Kali Sapogeninkali gefällt, welchem durch wässrige Salzsäure das Kali entzogen wird.

Das Sapogenin ist homolog mit Benzilsäure $C^{28}H^{14}O^{8}$, Guajacharzsäure $C^{40}H^{26}O^{8}$ und Caïncetin $C^{60}H^{46}O^{8}$ (Rochleder).

Die Seifenstoffe der Rosskastanie: das Aphrodäscin etc. wurden schon S. 655 abgehandelt, zugleich mit den Bitterstoffen (dem Argyraescin, Aesculin etc.)

Senegin.

Syn: Polygalasäure, Acide polygalique, Polygalin.

Formel = $C^{36}H^{24}O^{20}$ (Bolley).

Entdeckt von Gehlen, aber erst von Quevenne rein dargestellt.

Vorkommen. In der Wurzel von Polygala Senega (Rad Senegae).

Darstellung nach Quevenne. Man zieht die feinzerschnittene Wurzel mit kaltem Wasser aus, concentrirt den Auszug, entfernt die ausgeschiedenen Flocken (Erdsalze mit etwas Senegin), fällt die Flüssigkeit durch Bleizucker, befreit das Filtrat durch HS von PbO, verdunstet es zum Extract, zieht dieses mit Weingeist von 0,844 specifischem Gewicht aus, entfernt von dem Auszuge den Weingeist, behandelt den Rückstand mit Aether (welcher gelben Farbstoff und Fett aufnimmt), löst ihn in Wasser, fällt mit Bleiessig und zerlegt den gewaschenen Niederschlag unter Wasser durch Schwefelwasserstoff. Das Senegin geht theils in Lösung, theils bleibt es bei'm Schwefelblei. Desshalb kocht man sowohl das gesammelte PbS, als auch den Abdampfungsrückstand der wässrigen Lösung mit Weingeist aus, filtrirt heiss und erhält bei'm Verdunsten der Filtrate weisse, pulvrige Ausscheidungen von Senegin, die durch Auflösen in Weingeist und Behandlung mit Thierkohle zu reinigen sind (Quevenne). Bolley, welcher Senegin mit Saponin identisch hält, verarbeitet den Bleizuckerniederschlag, der nach Quevenne nur Spuren von Senegin enthalten soll, auf Senegin, verfährt aber sonst wie Quevenne.

Eigenschaften. Das Senegin ist ein weisses, luftbeständiges, amorphes Pulver, das zwar geruchlos ist, aber in die Nase gelangend, heftiges Niesen erregt, anfangs nur unbedeutend, dann aber schwach süsslich, im Schlunde kratzend und bitterlich schmeckt. In kaltem Wasser sehr langsam, rascher in kochendem löslich; die Lösung schäumt bei'm Schütteln und röthet schwach Lacmuspapier. Die wässrige Lösung hält sich einige Zeit unverändert.

Aus einer bei Siedehitze gesättigten alkoholischen Lösung scheidet sich das Senegin pulverig ab. Es ist unlöslich in Aether, ätherischen und fetten Oelen. Mit Alkalien und Basen im Allgemeinen verbindet es sich, wobei seine Farbe in Grün übergeht. Erdalkalien geben mit ihm unlösliche Verbindungen Die Seneginalkalien sind amorph und fällen die meisten Metallsalze. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother, bald violett werdender Farbe; durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure in der Wärme wird das Senegin in Zucker und weissliche Flocken von Bolley's Sapogenin =

$C^{24}H^{18}O^{10}$ (Quevenne's Acide polygalique modifié) zerlegt, nach der Gleichung:



$$2(C^{36}H^{24}O^{20}) + 18HO = 4(C^{12}H^{12}O^{12}) + C^{24}H^{18}O^{10}$$ (Bolley).

Bolley's Sapogenin bildet frischgefällt eine gelatinöse, aber durch Wasser auswaschbare Masse, deren Lösung Bleiessig, BaO-, Fe^2O^3-, Hg^2O- und Silbersalze fällt.

Quevenne's acide polygalique modifié, durch Einwirkung concentrirter HCl auf Senegin erhalten, bildet weisse, ins Gelbliche ziehende, spröde Stücke, anfangs geschmacklos, hintennach scharf und bitter schmeckend. Schwillt in Wasser nicht auf, röthet in gesättigter Lösung Lacmus, fällt BaO-, CaO-, FeO-, Fe^2O^3-, PbO-, und CuO-Salze.

Das Kalisalz ist amorph und von äusserst bitterem Geschmack.

Caïncin oder Caïncasäure.

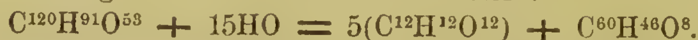
Formel = $C^{120}H^{91}O^{53}$ (Rochleder 1862).

Entdeckt von Caventou, François und Pelletier (1831).

Vorkommen. In der Rinde der Caïncawurzel (von Chiococca racemosa, Familie Rubiaceae).

Abscheidung. Die Wurzelrinde wird mit Weingeist ausgekocht, das Filtrat mit weingeistiger Bleizuckerlösung gefällt, der gelbe Niederschlag (welcher phosphorsaures, kaffeegerbsaures und etwas caïncasaures PbO enthält) abfiltrirt und das Filtrat mit Bleiessig vermischt, der hauptsächlich aus caïncasaurem Bleioxyd bestehende blassgelbe Niederschlag unter Wasser mit HS zersetzt und das Filtrat etwas eingedampft. Bei ruhigem Stehen bildet sich ein aus mikroskopischen Prismen bestehender, flockiger Niederschlag von Caïncasäure, welcher durch Waschen mit Wasser, Auspressen und wiederholtes Umkrystallisiren aus möglichst wenig siedendem, mit etwas Weingeist gemischten Wasser gereinigt wird.

Eigenschaften. Das Caïncin bildet eine, aus verfilzten Nädelchen bestehende, weisse Masse, löslich in 600 Theilen Wasser, leichter in Weingeist. Er schmeckt anfangs nicht, später sehr unangenehm und bitter. Die Lösung gibt mit Fe^2Cl^3 keine Färbung, mit Bleioxydsalzen rein weisse Niederschläge. Bei'm anhaltenden Erhitzen des Caïncins mit verdünnter wässriger Schwefelsäure bildet sich unkrystallisirbarer Zucker und es scheidet sich eine Gallerte (die früher sogenannte Chiococcasäure $C^{72}H^{56}O^{18}$) ab, welche in Alkohol gelöst, mit HCl-gas behandelt, abermals Zucker und das dem Saponin homologe Caïncetin $C^{60}H^{46}O^8$ liefert:



$$C^{120}H^{91}O^{53} + 15HO = 5(C^{12}H^{12}O^{12}) + C^{60}H^{46}O^8.$$

Das Caïncetin bildet farblose, mikroskopische Krystalle; Wasser scheidet es aus weingeistiger Lösung als durchsichtige Gallerte ab.

Caïncetinkali = $KO,C^{60}H^{46}O^8$ bildet weisse Nadeln (Fr. Rochleder).

Cyclamin.

In den Wurzelknollen von Cyclamen europaeum von Saladin (1830) entdeckt, und von de Luca genauer untersucht. Die zerschnittenen Knollen werden bei Abschluss des Lichtes mit rectificirtem Weingeist wiederholt ausgezogen, der Weingeist wird von den Auszügen abdestillirt, der gallertartige Rückstand im Wasserbade eingetrocknet, mit kaltem Wein-

geist behandelt und der Auszug der Verdunstung überlassen. Die abgeschiedenen amorphen weissen Flocken werden in siedendem Weingeist gelöst; das Cyclamin scheidet sich beim Erkalten ab (de Luca). Die Knollen geben 6 Procent Cyclamin (Th. W. C. Martius).

Eigenschaften des Cyclamins. Amorphe, glanzlose, weisse, zerreibliche Masse, ohne Geruch, von sehr scharfem, im Schlunde kratzenden Geschmack, neutral. Zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und schwillt auf; am Lichte bräunt es sich. (An feuchter Luft bedeckt es sich mit einer rothen Alge, Hygrocrocis Cyclaminae Montagne).

In kaltem Wasser wird es zähe, durchscheinend und löst sich dann auf. Diese Lösung schäumt bei'm Schütteln wie Seifenwasser und trübt sich bei 60° bis 70° C. durch Ausscheidung von geronnenem Cyclamin; bei mehrtägigem Stehen löst sich dieses in der erkalteten Flüssigkeit wieder auf. Chlor und Brom bewirken ebenfalls Gerinnung.

Salzsäure löst das Cyclamin in der Kälte; auf 80° C. erhitzt, coagulirt die Lösung durch Abscheidung von weissem, harzartig körnigen Cyclamiretin, während Zucker in Lösung bleibt. Emulsin bewirkt dieselbe Spaltung schon bei 30° bis 35° C. Aus de Luca's Analysen ergibt sich für das Cyclamin die Formel $C^{36}H^{36}O^{18}$. Eine wässrige Cyclaminlösung, dem Lichte ausgesetzt, trübt sich durch Abscheidung einer weissen, amorphen Substanz. Neben Cyclamin enthalten die Knollen auch Mannit (de Luca).

Smilacin.

Syn.: Salseparin, Pariglin, Parillinsäure.

In den Sarsaparillwurzeln (von amerikanischen Smilaxarten) von Pallota (1824) entdeckt. Nach Poggiale und Thubeuf erschöpft man dieselben mit Weingeist, destillirt von den Auszügen 7/8 des Weingeists ab, behandelt die bleibende Flüssigkeit mit Knochenkohle und filtrirt nach 24 bis 48 Stunden. Aus dem Filtrat fällt das Smilacin als körniges Pulver heraus, das durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt wird. 10 Pfund Sassaparille liefern gegen 3 Unzen Smilacin.

Eigenschaften des Smilacins. Es bildet feine, geruchlose, weisse Blättchen oder Nadeln, die bei 100° C. 8,6 Procent HO verlieren. Schwerer als Wasser, trocken fast geschmacklos, in Lösung von bitterscharfem, strengen, ekelerregenden Geschmack. Kaum in kaltem, reichlicher in kochendem Wasser löslich, bei'm Schütteln schäumt die Lösung. Löslich in Weingeist und Aether-Weingeist, unlöslich in kaltem, schwer löslich in kochendem Aether.

Schmilzt unterhalb 125° C.; stärker erhitzt, zersetzt es sich unter stechendem Geruch nach Harz und verbranntem Brod.

Concentrirte Schwefelsäure färbt sich damit dunkelroth, dann violett, endlich gelb. In Salzsäure löst sich das Smilacin auf, bei gelindem Erwärmen färbt sich die Flüssigkeit wie Weinhefe und gesteht zu Gallerte; in Lösung findet sich Zucker. Die Formel des Smilacins $C^{30}H^{26}O^{10}$ (Petersen); $C^{32}H^{30}O^{12}$ (Poggiale); $C^{42}H^{34}O^{14}$ (Delffs).

Convallarin und Convallamarin (Walz).

Ersteres ist ein kratzend schmeckendes, letzteres ein bitterschmeckendes Glykosid aus den Maiblumen (Convallaria majalis); beide krystallisiren und spalten sich, mit Säuren gekocht, in Zucker und krystallinische Harze. Die wässrigen Lösungen des Convallarins schäumen wie Seifenwasser. (Ihre Darstellung siehe im N. Jahrb. f. Pharm. X., 145, 1858).

Paristyphnin und Paridin (Walz).

In Paris quadrifolia, namentlich in der Wurzel dieser Pflanze.

Das Paristyphnin $= C^{76}H^{64}O^{36}$ ist ein amorphes, gelblichweisses Pulver, von ekelhaftem, bitterkratzenden Geschmack; sein Pulver erregt heftiges Niesen. Löst sich leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether. Wird durch Gerbsäure gefällt. Zerlegt sich, mit verdünnter SO^3 gekocht, in Zucker und Paridin:



$$C^{76}H^{64}O^{36} + 4HO = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{64}H^{56}O^{28}.$$

Das Paridin krytallisirt in farblosen Nadeln $= C^{64}H^{56}O^{28} + 8HO$, schmeckt höchst beissend, löst sich in 70 Theilen kalten Wasser, in 16 Theilen kalten gewöhnlichen Weingeist, nur wenig in Aether. Die Lösungen schäumen stark bei'm Schütteln. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich durch Paridin roth. In Alkohol gelöst und mit Salzsäure gekocht, zerfällt das Paridin in Zucker und Paridol:



$$C^{64}H^{50}O^{28} + 2HO = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{52}H^{46}O^{18}.$$

Das Paridol $= C^{52}H^{46}O^{18}$ ist ein gelbes, in Aether lösliches Oel von Fettgeruch, mit rother Farbe in HO,SO^3 löslich.

Dem rohen Paridin hängt das in Aether lösliche harzige Paricetin $= C^{52}H^{44}O^{16}$ an. (Vergl. Walz, N. Jahrb. Pharm. XIII., 174, 355).

Arnicin.

Aus den Blüthen, Blättern und Wurzeln der Arnica montana von Walz (1860) isolirt; in weniger reinem Zustande schon von Pavesi (1859) aus den Arnicablüthen erhalten. Die Wurzeln enthalten gegen 0,5 Proc. Arnicin, die Blüthen sind reicher daran. Dagegen enthalten die Wurzeln mehr ätherisches Oel als die Blüthen (siehe S. 421). Das ätherische Oel der Arnicawurzel ist nach Walz ein Gemenge von indifferentem Oel $C^{24}H^{24}O^4$, Caprylsäure und Capronsäure.

Das Arnicin $= C^{70}H^{54}O^{14}$. Es wird begleitet von in Aether löslichen und unlöslichen Harzen, krystallinischem Fett, Gerbsäure etc.

Abscheidung. a. Aus den Blüthen. Das Aetherextract derselben wird mit Weingeist von 0,850 specifischem Gewicht ausgezogen, welcher das Arnicin nebst wenig Fett aufnimmt und bei'm Verdunsten hinterlässt: bei'm Lösen des Arnicins in schwachem Weingeist bleibt das Fett zurück. Die Lösung wird mit Knochenkohle behandelt und das Filtrat verdunstet.

Oder man zieht die Blumen mit Weingeist aus, digerirt die Tinctur mit Knochenkohle, entfernt den Alkohol und behandelt das Extract mit Aether, der das Arnicin aufnimmt, das wie angegeben von anhängendem Fett gereinigt wird.

b. aus den Blättern. Die wässrige Abkochung derselben wird mit Bleiessig gefällt, aus dem Filtrate durch NaO,CO^2 das PbO entfernt, durch Gerbsäure das Arnicin niedergeschlagen, der Niederschlag in Weingeist gelöst, die Lösung mit feingeschlämmtem Bleioxyd so lange geschüttelt, bis sie frei von Gerbsäure erscheint, aus dem Filtrate das Bleioxyd durch HS entfernt und die Lösung concentrirt. Nach mehrwöchentlichem Stehen entfernt man das krystallinisch abgeschiedene Fett, trocknet die Masse ein, behandelt sie mit Aether, um etwas Harz zu entfernen, darauf mit Ammoniakflüssigkeit, worin sich das Arnicin löst, während die MgO-verbindung einer fetten Säure hinterbleibt; Salzsäure fällt aus der ammoniakalischen Lösung das Arnicin in harzig zusammensinkenden Flocken, die getrocknet hart und zu weissem Pulver zerreiblich werden.

c. Aus den Wurzeln. Den Weingeistauszug derselben digerirt man mit feinpulvrigem Bleioxyd, entfernt aus dem Filtrate durch HS das PbO, destillirt den Weingeist ab, erschöpft den Rückstand mit Aether, entzieht der ätherischen Lösung durch Schütteln mit Kalilauge Farbstoff, Fett und Harz, behandelt sie dann mit Thierkohle, destillirt von der goldgelben Lösung den Aether ab, löst den Rückstand in Weingeist, digerirt auch diese Lösung mit Thierkohle und fällt aus dem Filtrate das Arnicin durch Zusatz von Wasser.

Eigenschaften. Das Arnicin bildet ein weisses Pulver, oder völlig entwässert, eine goldgelbe, harzige Masse von stark und anhaltend bitterem und scharfen, kratzenden Geschmack. Leicht löslich in Weingeist und Aether. Wenig löslich in Wasser; die wässrige Lösung wird durch Gerbsäure gefällt; ferner durch Bleiessig, AgO,NO^5, durch Hg^2O,NO^5 (weiss), durch $PtCl^2$ (gelblich) und durch $AuCl^3$. Löst sich in Alkalien, ohne sie zu neutralisiren, mit gelber Farbe. Mit weingeistiger Kalilösung längere Zeit gekocht, wird es verharzt unter Bildung einer kleinen Menge von Buttersäure. Das Arnicin ist nach Walz wahrscheinlich ein Glykosid.

B. Acride, welche nicht zu den Glykosiden gehören.

Kussin.

Formel = $C^{52}H^{44}O^{10}$ (Bedall).

Entdeckt von Wittstein 1859, näher untersucht von Pavesi und Bedall (1862).

Vorkommen. In dem Bandwurmmittel Kusso (den Blüthen von Brayera anthelmintica, einer abyssinischen baumartigen Rosacee) zu etwa 3 Procent.

Darstellung nach Pavesi und Bedall. 300 Gramme gröblich gepulverte Kusso werden mit 25 Grammen Kalkhydrat gemengt, mit 1000 Grammen Weingeist von 0,844 spec. Gew. 3 Stunden lang bei 60° bis 70° C. behandelt, dann kalt gestellt und gepresst; der Rückstand wird noch 2mal, jedesmal mit ebensoviel Kalkhydrat und Weingeist ausgezogen, schliesslich mit 600 Grammen Wasser ausgekocht. Sämmtliche Auszüge werden, jeder für sich, filtrirt, die Filtrate zusammengegossen, der Weingeist wird im Wasserbade davon abdestillirt und die rückständige Flüssigkeit mit Essigsäure angesäuert. Das nach 24stündiger Ruhe in der Kälte harzig-flockig abgeschiedene Kussin wird gesammelt, mit Wasser gewaschen, in heissem 45procentigen Weingeist gelöst, die filtrirte Lösung concentrirt und abgekühlt, wo das reine Kussin sich abscheidet, während Farbstoff in Lösung bleibt (Behandlung mit Thierkohle ist zu vermeiden, weil durch dieselbe das Kussin gelb gefärbt wird).

Eigenschaften. Das Kussin ist eine leicht zu weissem Pulver zerreibliche, harzartige Masse, geruchlos, von kratzendem und bitteren Geschmack. Löslich in 1300 Theilen 45grädigen Weingeist bei 17° C., wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und alkalischen Laugen. Die weingeistige Lösung des Kussins reagirt sauer. Schmilzt bei 193°—195° C., nachdem es schon bei 140° bis 150° C. braun geworden ist. Eisenchlorid fällt die weingeistige Kussinlösung braun, Bleizucker graugelb. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelbbrauner Farbe. Das Kussin ist kein Glykosid. Nach von Wächter und Schlosser treibt das Kussin in Gaben von 1—2 Scrupel den Bandwurm ab.

Scillitin.

Von Tilloy (1828 und 1854) aus der Meerzwiebel (Scilla maritima) amorph, von L. Bley krystallisirt erhalten.

Die Meerzwiebel gibt an Aether gelbes, wohlriechendes, scharf und bitter schmeckendes Fett ab, welchem durch Wasser alle Bitterkeit und Schärfe entzogen wird. Zieht man die mit Aether behandelte Meerzwiebel mit Alkohol aus, dampft den sehr scharf und bitter schmeckenden Auszug ab und behandelt das Extract nach einander mit Aether und kaltem Wasser, so bleibt das Scillitin als harzige Masse zurück.

Der wässrige Auszug der Meerzwiebel verliert, mit Knochenkohle behandelt, alle Bitterkeit und Schärfe; Alkohol entzieht dann der Knochenkohle das Scillitin (Tilloy).

Eigenschaften. Biegsame, farblose Nadeln von intensiv bitterem Geschmack (L. Bley). Dunkelgelbe Flocken, zu sprödem, braunen, amorphen Harz austrocknend. Unlöslich in Aether, löslich in Alkohol, von äusserst scharfem und brennenden Geschmack. Von heftiger Einwirkung auf den Organismus (5 Centigramme tödten einen grossen Hund. Tilloy). Zersetzt sich in der Hitze.

Linin.

Formel = $C^{40}H^{18}O^{16}$ (C. Schröder).

In Linum catharticum von Pagenstecher (1840) entdeckt.

Die Pflanze wird mit verdünnter Kalkmilch digerirt, das gelbe Filtrat mit Salzsäure angesäuert und mit Aether geschüttelt. Aus der abgehobenen Aetherlösung kryst. bei'm Verdunsten das Linin (C. Schröder).

Eigenschaften. Das Linin bildet weisse, seideglänzende Kryställchen, specifisch schwerer als Wasser. Reagirt neutral, schmeckt scharf wie Rad. Pyrethri (Pagenstecher), in weingeistiger Lösung intensiv und anhaltend bitter. Schmilzt zwischen 115° und 120° C. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, Aether und Chloroform; nicht im Terpenthinöl. Alkalien lösen es mit gelber, concentrirte Schwefelsäure mit violettrother Farbe.

Plumbagin.

In der Wurzel von Plumbago europaea von Dulong d'Astafort (1828) entdeckt, von Derosne und Henry bestätigt. Der ätherische Auszug der Wurzelrinde wird mit Wasser versetzt und der Aether abdestillirt. Aus der heissfiltrirten wässrigen Flüssigkeit krystallisirt das Plumbagin; die gleichzeitig hinterbleibende Fettmasse gibt bei'm Auskochen mit Wasser noch etwas desselben.

Eigenschaften. Goldgelbe, dünne Prismen oder Pyramiden von süsslichem, hintennach brennend scharfen Geschmack. Schmilzt bei gelinder Wärme, sublimirt bei stärkerer Hitze theilweise, während das Uebrige zersetzt wird. Stickstofffrei; weder alkalisch, noch sauer. Wenig löslich in kaltem Wasser, unter gelber Färbung des letzteren. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Alkalien, Thonerdehydrat, Fe^2Cl^3 färben es kirschroth, Bleiessig fällt es carmoisinoth.

VI. Weichharze.

Den Balsamen und Terpenthinen ähnlich, löslich in Weingeist, unlöslich oder nur wenig löslich in Wasser; meistens von brennend scharfem Geschmack.

Capsicin. Im spanischen Pfeffer (von Capsicum annuum). Aus dem Weingeistextract durch Aether ausziehbar. Gelbbroth bis braunroth, dickflüssig. Von unerträglich heftig brennendem Geschmack (Braconnot, Bucholz).

Weichharz des schwarzen Pfeffers (von Piper nigrum). Das mit Wasser ausgewaschene weingeistige Pfefferextract wird in Weingeist gelöst und durch Krystallisation das Piperin geschieden; das Weichharz bleibt als Mutterlauge. Nach E. Scheitz lassen sich aus derselben scharf schmeckende Krystalle gewinnen, die kein Piperin sind.

Aus langem Pfeffer erhielt Dulong ein braunes scharfes Harz;
aus Piment schied Bonastre einen dunkelgrünen Balsam von brennend scharfem Geschmack;
aus Ingwer erhielten Bucholz und Morin gelbbraunes, in Aether lösliches Weichharz von brennend gewürzhaftem Geschmack;
aus Zitterwurzel Bucholz ein gelbbraunes, bitter und gewürzhaft brennend schmeckendes und aus Galgantwurzel ein solches von brennendem Geschmack.

Das **Weichharz der Wurzel von Anthemis Pyrethrum** ist nach Gaultier und John durch Aether ausziehbar, schmeckt brennend scharf, ist leichter als Wasser, von starkem Geruch und gerinnt in der Kälte.

Das **Weichharz der Veilchenwurzel** (Iris florentina) ist braungelb, von brennend scharfem Geschmack.

Sämmtliche sogenannten Weichharze verdienen neue Untersuchungen.

Neunte Gruppe.

Pflanzenalkaloïde.

Stickstoffhaltige organische Basen des Pflanzenreichs.

Geschichtliches über die Pflanzenalkaloïde und die organischen Basen überhaupt.

Die erste organische Salzbasis erkannte Sertürner (Apotheker zu Hameln), indem er 1804—1806, ausführlicher erst 1815—1817 zeigte, dass der von ihm entdeckte wirksame, krystallisirbare Bestandtheil des Opiums, das Morphium, gegen Säuren und Pflanzenfarben sich wie ein Alkali verhalte. Es folgten nun die Entdeckungen von Alkaloïden in heilkräftigen oder giftigen Pflanzen rasch aufeinander.

Die Pariser Apotheker P. Joseph Pelletier und Jean Baptiste Caventou entdeckten gemeinschaftlich das Strychnin (1818), das Brucin

(1819), das Veratrin (1820) und das Chinin (1821). Die Pariser Academie belohnte Pelletier's Entdeckung der Chinabasen im Jahre 1827 mit einem Preise von 10,000 Francs und Sertürner erhielt 1831 von dem Institut de France einen Preis von 2000 Francs „pour avoir reconnu la nature alcaline de la morphine et avoir ainsi ouvert une voie qui a produit de grandes découvertes medicales".

Aug. Ludw. Giseke entdeckte 1824 das Coniin, (welches dann von Geiger 1831 rein dargestellt wurde) und Karl Ludwig Reimann (Assistent von Geiger) entdeckte 1828 das Nicotin; hierdurch wurde die Chemie mit einer neuen Klasse von Alkaloïden, den flüchtigen oder ätherisch-öligen Basen, bereichert, während die früher bekannten, gleich dem Morphium fest und mit den Wasserdämpfen nicht zu verflüchtigen sind. In dem vom Portugiesen Gomez 1811 beschriebenen Cinchonin, welches erst Pelletier und Caventou (1820) als Alkaloïd erkannten, sowie in dem von Runge (1820) entdeckten Kaffeïn hatte man schon unzersetzt sublimirende krystallisirbare Alkaloïde kennen gelernt. Die ätherisch-öligen Alkaloïde erhielten 1827 einen Zuwachs durch Unverdorben's Basen aus dem stinkenden Thieröl: Animin, Olanin, Odorin (das heutige Picolin) und Krystallin (das jetzige Anilin), sowie 1834 durch die von Runge aus dem Steinkohlentheer isolirten Basen Kyanol (ebenfalls Anilin) und Leukol (isomer dem heutigen Chinolin). Die Untersuchung des Anilins durch A. W. Hofmann (1843 und später) hat viel zur Erkenntniss der Constitution der Alkaloïde beigetragen.

Karl Adolph Würtz (Wurtz) entdeckte 1849 die ammoniakähnlichen flüchtigen Basen Methylamin, Aethylamin und Amylamin und beschrieb ihre künstliche Bildung; die Kenntniss dieser Basen gab den Ansichten über die Constitution der Alkaloïde zuerst eine festere Grundlage. Ueber Aminbasen vergl. S. 28.

Die Feststellung der Elementarzusammensetzung der Alkaloïde verdanken wir den Arbeiten von Pelletier, Dumas, Regnault, Laurent, Liebig, Würtz, Anderson, Greville Williams, A. W. Hofmann u. A.

Mittelst Substitution des Wasserstoffs organischer Basen durch Chlor, Brom, Jod, Untersalpetersäure, Alkoholradicale und andere organische Radicale sind in der neuesten Zeit ungemein zahlreiche künstliche abgeleitete organische Basen dargestellt worden. Das Chloranilin $C^{12}H^6ClN$, Bromanilin $C^{12}H^6BrN$ und andere substituirte Anilinbasen erhielt A. W. Hofmann 1845 aus Chlor- und Bromisatin durch Einwirkung des schmelzenden Kalihydrats.

Organometallische Basen. Aus der von Louis Claude Cadet de Gassicourt 1760 zuerst durch Destillation von arseniger Säure mit essigsaurem Kali erhaltenen rauchenden und stinkenden Flüssigkeit (nach ihm Cadet's rauchende Flüssigkeit genannt) schied Bunsen 1837 das basische Alkarsin oder in Kakodyloxyd oder Arsendimethyloxyd $(C^2H^3)^2AsO$, welches durch Oxydation Kakodylsäure (Alkargen) $= HO,(C^2H^3)^2AsO^3$ übergeht; das Radical dieser Verbindungen, das Kakodyl $=$ Arsendimethyl $(C^2H^3)^2As$, eine an der Luft momentan sich entzündende dünne, wasserhelle Flüssigkeit, entdeckte Bunsen 1842. Das Alkarsin ist eine organische Basis, welche anstatt des Stickstoffs Arsen enthält. Man kann es sich gebildet denken aus AsO^3, worin O^2 durch $(C^2H^3)^2$ ersetzt sind; hierdurch haben sich die basischen Eigenschaften der Verbindung verstärkt.

Nachdem 1849 Edward Frankland unter Bunsens Leitung im Marburger Laboratorium durch Einwirkung von Zink auf Jodäthyl das Aethyl isolirt hatte, nahm Löwig eine frühere Arbeit aus dem Jahr 1842 über das Antimonäthyl (erhalten durch Einwirkung von Antimonkalium auf Chloräthyl oder Bromäthyl) wieder auf und veröffentlichte die Resultate der mit

Schweizer vorgenommenen Untersuchung über das Stibäthyl 1849 und 1850.

Hans Landolt beschrieb 1851 und 1852 die Verbindungen des Stibmethyliums $(C^2H^3)^4Sb$, unter denen das Oxydhydrat $(C^2H^3)^4SbO,HO$ dem Kalihydrat gleicht. Cramer erhielt 1851 das Stibamyl, Breed das Bismäthyl, Löwig (1852) Bleiäthyl und Zinnäthyle, A. Grimm Stannamyle, Cahours und Riche das Stannmethyl, Frankland (1849 und 1852) Zinkmethyl, Zinkäthyl und Zinkamyl, dann 1852 Stannmethyl, Stannäthyl, Stannamyl und Quecksilbermethyl; H. Landolt 1853 und 1854 die Arsenäthylverbindungen; Cahours und Riche (1854) die Arsenmethylium-, Arsenäthylium- und Arsenmethylamylium-Verbindungen; Dünhaupt (1854) Wismuthäthyl- und Quecksilberäthylverbindungen; Strecker (1854) Hydrargyräthyl- und Hydrargyromethyl-Verbindungen.

Buckton isolirte (1858) das Quecksilbermethyl HgC^2H^3, Quecksilberäthyl HgC^4H^5, Bleidiäthyl $Pb(C^4H^5)^2$ und Zinndiäthyl $Sn(C^4H^5)^2$ und Cahours (1859) Magnesiumäthyl $Mg(C^4H^5)$ und Aluminiumäthyl $Al^2(C^4H^5)^3$.

Ueber phosphorhaltige organische Basen machte zuerst Paul Thénard (1846 und 1848) Mittheilungen. Ausführlichere Untersuchungen über dieselben veröffentlichten A. Cahours und A. W. Hofmann 1855 und 1857, sowie Cahours 1859 und A. W. Hofmann 1860 und 1861. Die Phosphorbasen stellen sich zwischen die Stickstoff- und Arsenbasen, neigen sich aber mehr den letzteren zu. Das Triäthylphosphin $= (C^4H^5)^3P$ ist eine ätherische farblose Flüssigkeit, von durchdringendem, nicht unangenehmen Geruch, von neutraler Reaction, an der Luft sich rasch säuernd; gibt mit Säuren krystallisirbare Salze. Phosphäthyliumoxydhydrat $= (C^4H^5)^4PO,HO$ ist eine dem Aetzkali ähnliche Basis. Das Aethylenhexäthylphospharsoniumoxydhydrat $= (C^4H^4),(C^4H^5)^6PAsO^2,H^2O^2 = C^{28}H^{36}PAsO^4$ ist eine in Wasser lösliche stark alkalische Basis.

Den organometallischen Basen reihen sich die Metallammoniake an, d. h. aus Ammoniak entstandene Basen, in denen Wasserstoff des H^3N durch Metall ersetzt ist, so das Platosamin oder Platiniak PtH^2N, das Iriddiamin IrH^5N^2, das Trimercuramin Hg^3N; sie werden durch Basen, wie Platosmethylamin $Pt(C^2H^3)HN$, Platosdiäthylamin $Pt(C^4H^5)^2H^3N^2$ etc. mit den organischen Basen verknüpft.

Künstliche Darstellung organischer Basen.

Sie geschieht nach A. W. Hofmann durch fortgesetzte Einwirkung der Jodide oder Bromide der Alkoholradicale auf Ammoniak. Erhitzt man z. B. Bromäthyl C^4H^5Br mit Ammoniak in verschlossener Röhre, so entsteht bromwasserstoffsaures Aethylamin:



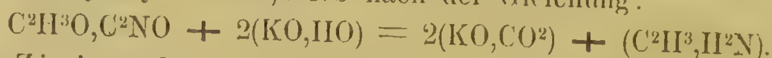
$$C^4H^5Br + H^3N = (C^4H^5,H^2N),HBr.$$

Durch Kalilauge wird Aethylamin daraus abgeschieden.

Bei fortgesetzter Einwirkung des Bromäthyls auf das erzeugte Aethylamin entstehen nacheinander die bromwasserstoffsauren Salze des Diäthylamins $(C^4H^5)^2HN$ und Triäthylamins $(C^4H^5)^3N$ und zuletzt das Tetrāthylammoniumbromid $(C^4H^5)^4NBr$. Kocht man Tetrāthylammoniumjodid $(C^4H^5)^4NJ$ mit Wasser und frischgefälltem Silberoxyd, so erhält man eine wässrige Lösung der stark alkalischen Basis Tetrāthylammoniumoxydhydrat $(C^4H^5)^4NO,HO$.

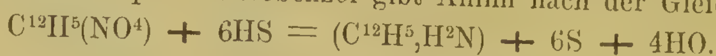
Nach Würtz erhält man die Basen Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Butyl- und Amylamin durch Kochen der Cyansäureäther (des cyansauren Methyloxyds,

cyansauren Aethyloxyds etc.) mit Kalilauge. Z. B. Methylamin C^2H^3,H^2N aus cyansauren Methyloxyd C^2H^3O,C^2NO nach der Gleichung:



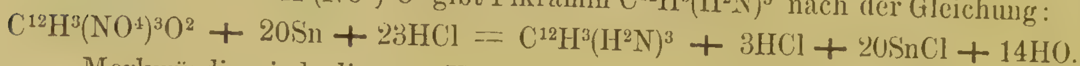
$$C^2H^3O,C^2NO + 2(KO,HO) = 2(KO,CO^2) + (C^2H^3,H^2N).$$

Nach Zinin reducirt man die Nitroverbindungen organischer Radicale mit Schwefelwasserstoff, nach Béchamp durch feinpulvriges Eisen bei Gegenwart von Essigsäure und nach Beilstein durch Zinn und Salzsäure. Beispiel: Nitrobenzol gibt Anilin nach der Gleichung:



$$C^{12}H^5(NO^4) + 6HS = (C^{12}H^5,H^2N) + 6S + 4HO.$$

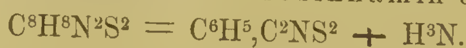
Pikrinsäure $C^{12}H^3(NO^4)^3O^2$ gibt Pikramin $C^{12}H^3(H^2N)^3$ nach der Gleichung:



$$C^{12}H^3(NO^4)^3O^2 + 20Sn + 23HCl = C^{12}H^3(H^2N)^3 + 3HCl + 20SnCl + 14HO.$$

Merkwürdig sind die von Würtz durch unmittelbares Zusammenbringen von Ammoniak mit Glykoläther erzeugten starken organischen Basen, z. B. das Diäthylenammoniak $C^8H^{11}NO^4$, gebildet aus $2(C^4H^4O^2) + H^3N$.

Schon früher hatte man durch unmittelbare Einwirkung des Ammoniaks auf ätherisches Senföl das basische Thiosinnamin erhalten:



$$C^8H^8N^2S^2 = C^6H^5,C^2NS^2 + H^3N.$$

Furfurol $C^{10}H^4O^4$, mit wässrigem Ammoniak behandelt, gibt allmälig das nicht basische Furfuramid $C^{30}H^{12}N^2O^6$.



$$3(C^{10}H^4O^4) + 2H^3N = C^{30}H^{12}N^2O^6 + 6HO.$$

Bei Zusatz verdünnter Säuren wird aus Furfuramid sogleich Furfurol abgeschieden; aber bei'm Kochen mit verdünnter Kalilauge kein Ammoniak, sondern das dem Furfuramid isomere basische Furfurin $C^{30}H^{12}N^2O^6$.

Die trockene Destillation von Proteïnstoffen und Leimkörpern und anderer stickstoffhaltiger Thier- und Pflanzenstoffe liefert zahlreiche flüchtige organische Basen; hier ist es die Einwirkung des Ammoniaks im Entstehungsmomente auf Kohlenwasserstoffe und ihre Oxyde, welche die Bildung flüchtiger Basen bewirkt.

Vergleiche Melamin (S. 59), Methylamin (S. 81), Aethylamin (S. 148), Acetamid und Acediamin (S. 167), Propylamin (S. 198), Glyceramin (S. 220), Allylamin (S. 223), Thiosinnamin, Sinnamin und Sinapolin (S. 226–227), Butylamin (S. 229), Amylamin (S. 243), Caproylamin (S. 254), Oenanthylamin (S. 255), Caprylamin (S. 256), Tricetylamin (S. 266), Phenylamin oder Anilin (S. 323), Furfurin (S. 338), die flüchtigen Basen des Thiertheers (S. 340), Chinolin (S. 341), Amarin und Lophin (S. 351), Toluidin (S. 362), Anisin (S. 384), Cumidin und Cymidin (S. 387), Alanine (S. 501), Asparagin (S. 541). Die Amide von Säureradicalen verhalten sich zuweilen als schwache Basen. Ueber Harnstoff und andere Basen des Thierkörpers siehe später bei den Thierbasen.

Vorkommen der Pflanzenalkaloïde.

Die niederen Pflanzen sind noch sehr wenig auf Alkaloïde untersucht worden. Im Mutterkorn findet sich Methylamin. (Vergl. Arch. d. Pharm. Juni 1863.)

Die zu den Monokotyledonen gehörige Familie der Veratreen enthält in Veratrum album das Jervin und Veratrin, welches letztere auch neben Sabadillin im Samen von Sabadilla officinalis vorkommt. Unter den Dikotyledonen kennt man folgende Pflanzenfamilien, welche Alkaloïde produciren:

Piperaceae, in Piper nigrum das Piperin.
Laurineae, in der Bebeerurinde von Nectandra Rodiei das Bebeerin.
Solaneae: Solanin, Nicotin, Atropin, Hyoscyamin.
Strychneae: Strychnin, Brucin, Igasurin, Curarin.

Rubiaceae, Abtheilung Cinchoneae: Chinin, Cinchonin, Chinidin, Cinchonidin, Aribin, Aricin.
Abtheilung Psychotrieae seu Coffeaceae: Kaffeïn und Emetin.
Umbelliferae: Coniin und Conhydrin.
Berberideae: Berberin und Oxyacanthin.
Menispermeae: Pelosin, Pelluteïn.
Ranunculaceae: Delphinin, Staphisagrin, Aconitin.
Fumariaceae: Corydalin.
Papaveraceae:
die Opiumalkaloïde: Morphin, Codeïn, Narkotin, Thebaïn, Papaverin, Narceïn, Opianin und Porphyroxin;
die Alkaloïde in Chelidonium: Chelerythrin und Chelidonin;
die Glauciumalkaloïde: Glaucin und Glaucopikrin.
Cruciferae: Sinapin und Schwefelcyansinapin im weissen Senfsamen.
Chenopodeae: Trimethylamin in Chenopodium olidum (nach Dessaignes).
Camelliaceae: Theïn (identisch mit Kaffeïn), in Thea chinensis.
Büttneriaceae: Theobromin.
Sapindaceae: Guaranin (= Caffeïn) in Paullinia sorbilis.
Aquifoliaceae: Caffeïn in Ilex paragueyensis.
Erythroxyleen: Cocaïn.
Papilionaceae: Sparteïn im Spartium scoparium und Physostigmin in der Calabarbohne.
Rutaceae: Harmalin und Harmin in Peganum Harmala.

Gleichwie das Kaffeïn nicht auf die Familie der Coffeaceae beschränkt ist, sondern auch in Pflanzen anderer Familien (in Camelliaceen, Sapindaceen und Aquifoliaceen gefunden wird), so hat man auch das Berberin in Pflanzen verschiedener Familien gefunden, nämlich in Anoneen, Berberideen, Menispermeen, Ranunculaceen und Rutaceen (siehe bei Berberin).

Man hat Alkaloïde gefunden in Wurzeln (Atropin, Emetin), in Rinden (Chinaalkaloïde), saftigen Stengeln (Solanin), Blättern (Theïn, Nicotin, Cocaïn), Blüthen (Conydrin), Samen (Piperin, Strychnin, Kaffeïn, Coniin, Sabadillin, Veratrin, Sinapin, Theobromin, Harmalin, Physostigmin etc.).

Abscheidung der Alkaloïde aus den Pflanzen (vergl. S. 14 u. 15):

a) der extractiven (nicht flüchtigen) Pflanzenbasen. Man zieht den alkaloïdhaltigen Pflanzentheil mit Wasser aus, welchem eine concentr. verdünnte Säure, gewöhnlich SO^3 oder HCl, oder Essigsäure, zugemischt worden ist, fällt den Auszug mit Ammoniak, Aetznatron, kohlensaurem Natron, Aetzkalk oder gebrannter Magnesia, sammelt den Niederschlag, zieht ihn mit Weingeist aus, entfärbt den Auszug mit Thierkohle und verdunstet die Lösung zur Krystallisation. Essigsaure Pflanzenauszüge befreit man durch Bleizucker und Bleiessig von fällbaren Säuren und Farbstoffen; das Alkaloïd bleibt in der durch HS vom PbO befreiten Lösung. Doch werden manche Alkaloïde (z. B. Narkotin) durch Bleiessig gefällt.

Bei Alkaloïden, welche durch starke Alkalien verändert werden, macht man die concentrirten wässrigen Auszüge des Pflanzentheils mit Natronlauge alkalisch und schüttelt sie mit Aether oder einem Gemisch aus Weingeist und Aether, oder mit Chloroform, oder Benzol, oder Fuselöl, welche das Alkaloïd in sich aufnehmen und bei'm Verdunsten hinterlassen.

Bei Darstellung des Solanins ist jede Erwärmung der sauren Auszüge zu vermeiden, weil sonst Spaltung des Alkaloïds durch die freie Säure eintritt.

Nach O. Henry wird der heissbereitete wässrige oder schwach saure Pflanzenauszug nach dem Erkalten mit Alkali beinahe neutralisirt und mit einem concentrirten Galläpfelauszuge versetzt, so lange ein Nieder-

schlag entsteht (wobei man überschüssige Gerbsäure vermeidet, weil darin der Niederschlag sich wieder löst). Das mit kaltem Wasser gewaschene gerbsaure Alkaloïd wird mit etwas überschüssigem pulvrigen Kalkhydrat oder feingeschlämmtem Bleioxyd innig gemengt, im Wasserbade getrocknet und die fein gepulverte Masse mit Weingeist ausgezogen, worin das Alkaloïd sich löst (vergl. die ähnliche Methode zur Gewinnung mancher Bitterstoffe S. 695).

b) der flüchtigen Alkaloïde. Sie geschieht durch Destillation der wässrigen oder schwach sauren Pflanzenauszüge mit Natronlauge oder Kalkmilch, Sättigung des Destillats mit Salzsäure, Eindampfen und Destillation der hinterbleibenden Salze mit Natronlauge. Da die schwefelsauren, salzsauren und oxalsauren Salze der flüchtigen Alkaloïde in Aether unlöslich sind, so können durch Schütteln der wässrigen Lösungen dieser Salze mit Aether, vorhandenes Fett und andere in Aether lösliche Beimengungen entfernt werden. Durch fractionirte Destillation trennt man leichter flüchtige von schwerer flüchtigen Basen, ebenso durch theilweise Neutralisation die schwächeren von den stärkeren, welche bei abermaliger Destillation an Säuren gebunden in der Retorte bleiben. (Vergl. S. 11 und 12, sowie S. 324.)

Methoden zur Abscheidung organischer Basen in Vergiftungsfällen haben gegeben: Stas (Liebig-Kopp's Jahresb. 1851, S. 640), Otto (Ausmittelung des Gifts, 2. Aufl. 1857), von Uslar und J. Erdmann (Annal. Chem. Pharm. Bd. 120 und Bd. 122).

Eigenschaften der Alkaloïde.

Die meisten natürlich vorkommenden Alkaloïde sind fest und nur einige wenige derselben sind tropfbarflüssig, nämlich Coniin, Nicotin und Sparteïn; unter den künstlich darstellbaren Alkaloïden finden sich dagegen viele tropfbarflüssige, so z. B. das Anilin, Chinolin und Piperidin, ja einzelne gasförmige ammoniakähnliche, so das Methylamin. Die festen Alkaloïde sind in den meisten Fällen krystallisirbar (z. B. Morphin, Chinin, Kaffeïn), manche derselben sind bis jetzt nur amorph bekannt (Bebeerin, Emetin und einige andere). Nur wenige natürliche Alkaloïde sind farbig (z. B. Berberin), die meisten derselben sind rein weiss oder völlig farblos durchsichtig. Unter den künstlichen Alkaloïden finden sich viele farbige (Anilin- und Naphtalinfarbstoffe).

Die Lösungen aller natürlichen Alkaloïde besitzen Rotationsvermögen (Bouchardat), welches den künstlicherzeugten fehlt (Laurent); so ist Cinchonin rechtsdrehend, während Chinin und die übrigen Chinarindenalkaloïde, ferner Morphin und die anderen Opiumalkaloïde, endlich Strychnin und Brucin linksdrehend sind.

Die meisten festen Alkaloïde sind schmelzbar und zwar erst über 100° C. So schmelzen Morphin, Narkotin und Veratrin zwischen 130° und 170° C., Chinin schmilzt bei 150° C., Cinchonin bei 165° C. und Kaffeïn bei 178° C.

Die sauerstofffreien Alkaloïde sind unzersetzt flüchtig, so die oben namhaft gemachten ätherisch-öligen flüssigen Basen, und auch das feste Aribin. Unter den sauerstoffhaltigen Alkaloïden sublimiren unzersetzt die krystallisirbaren Basen Kaffeïn, Theobromin und Cinchonin.

Die Siedepunkte der flüssigen Alkaloïde liegen weit auseinander: es siedet Aethylamin bei 19° C., Amylamin bei 95° C., Picolin bei 133°, Coniin bei 170°, Anilin bei 182°, Nicotin bei 250° und Sparteïn bei 288° C.; Kaffeïn sublimirt bei 384° C.

Das spec. Gew. der ätherischöligen Alkaloïde ist meistens geringer als das des Wassers, das der festen hingegen grösser als dieses.

Der Geruch der flüchtigen Alkaloïde ist gewöhnlich ammoniakalisch, mit widrigem Beigeruch, so bei Nicotin tabakartig, bei Propylamin nach Heringslake, bei Coniin nach Schierling, dessen Geruch mit Mäuseurin verglichen wird.

Viele Alkaloïde schmecken bitter; es gehören zu ihnen die bittersten Stoffe, die man überhaupt kennt, so das Strychnin. Andere Alkaloïde schmecken scharf und brennend, so Veratrin (dessen Staub heftiges Niesen erregt) und Nicotin. Manche ätherisch-ölige Alkaloïde riechen und schmecken gewürzhaft, so Anilin und Chinolin.

Die physiologische Wirkung der Alkaloïde ist meistens eine sehr energische; eine grosse Zahl derselben gehört zu den heftigsten Giften, so Strychnin, Morphin, Veratrin, Coniin, Nicotin u. a. Die wirksamsten Arzneimittel gehören zur Klasse der Alkaloïde, so ausser den ebengenannten giftigen Alkaloïden das Chinin und andere.

Pupillenerweiternd wirkt Atropin, pupillenverengernd das vor Kurzem entdeckte Physostigmin in der Calabarbohne.

Die meisten Pflanzenalkaloïde sind schwer löslich, einige so gut wie unlöslich in Wasser; leicht löslich darin sind Kaffeïn und Nicotin. In Weingeist sind die Pflanzenalkaloïde hingegen leicht löslich.

Aether löst die einen leicht (so Chinin, Kodeïn, Narkotin, Papaverin, Thebaïn), andere nur schwierig (Cinchonin, Brucin, Strychnin, Narcein, Morphin, letzteres ist sehr schwer löslich in Aether). Chinin löst sich in seinem gleichen Gewicht Aether von 0,7305 bei 10° C. (O. Hesse 1865).

Chloroform löst viele derselben; nach Pettenkofer und Schlimpert lösen 100 Theile Chloroform 15 bis 57 Theile Chinin, 14—57 Theile Brucin, 37 Theile Narkotin, 14—20 Theile Strychnin, 2,5—4 Theile Cinchonin und nur 0,5—1,7 Theile Morphin. Für letzteres ist besonders heisser Amylalkohol ein Lösungsmittel (Erdmann und von Uslar).

In Säuren lösen sich im Allgemeinen die Alkaloïde leicht; doch gibt es auch Ausnahmen, so ist das schwefelsaure Jervin schwer löslich in reinem Wasser und das salpetersaure Berberin schwer löslich in salpetersäurehaltigem Wasser.

In alkalischen Flüssigkeiten sind die in Wasser schwer löslichen Alkaloïde meistens ebenfalls nicht löslich; Ausnahmen: das in Kalilauge und Kalkwasser lösliche Morphin, das in Kalkwasser lösliche Atropin und das in Ammoniakflüssigkeit lösliche Chinin.

Charakteristisch für einzelne Alkaloide sind die Färbungen, welche sie bei Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure, ohne oder mit Anwendung von Oxydationsmitteln (MnO^2; KO,Cr^2O^6; NO^5), sowie durch Chlorwasser und Ammoniak oder Chlorkalk etc. erleiden. So wird Morphin orange durch NO^5; Narkotin gelb durch HO,SO^3 und roth nach Zusatz einer Spur NO^5; Veratrin roth durch HO,SO^3 allein; Brucin roth durch NO^5, violett nach Zusatz von SnCl zur rothen, salpetersauren Brucinlösung; Strychnin blau, violett, roth und gelb durch $HO,SO^3 + KO,Cr^2O^6$, Anilin eben dadurch blau, ebenso durch Chlorkalk; Chinin durch Chlorwasser + H^3N grün; Morphin durch Fe^2Cl^3 blau (vergl. die einzelnen Alkaloïde).

Viele Alkaloïde bläuen das geröthete Lacmuspapier und grünen den Veilchenfarbstoff, z. B. Morphin und Nicotin; die schwächeren Alkaloïde, z. B. Kaffeïn und Narkotin verhalten sich neutral gegen die genannten Farbreagentien und geben ihre basische Natur nur durch ihre directe Verbindungsfähigkeit mit Säuren zu Salzen zu erkennen. In ihrem Verhalten gegen Säuren und Metallsalze stehen die Alkaloïde dem Ammoniak am nächsten. Wie dieses bei Verbindung mit Sauerstoffsäuren Salze gibt, die völlig ausgetrocknet noch ein Aequivalent Constitutionswasser enthalten (z. B. schwefelsaures Ammoniak = H^3N,HO,SO^3 = H^4NO,SO^3), so auch die bei 100° bis 140° C. getrockneten Alkaloïdsalze der Sauerstoffsäuren (z. B. schwefelsaures Anilin =

$C^{12}H^7N,HO,SO^3$ und schwefelsaures Morphin = $C^{34}H^{19}NO^6,HO,SO^3$). Wie das Ammoniak mit den Wasserstoffsäuren direkt zu Haloïdsalzen sich vereinigt ($H^3N + HCl$) = (H^3N,HCl), so auch die Alkaloïde, z. B. salzsaures Anilin = $C^{12}H^7N,HCl$ und salzsaures Morphin = $C^{34}H^{19}NO^6,HCl$.

Die meisten Salze der Alkaloïde sind krystallisirbar, selbst bei solchen Alkaloïden, die für sich nicht krystallisiren; manche Alkaloïdsalze kennt man jedoch nur im amorphen Zustande.

Die Reaction derselben ist theils eine neutrale, theils eine saure. Sie zeigen wegen grösserer Löslichkeit in Wasser den charakteristischen Geschmack der betreffenden Alkaloïde in viel höherem Grade als die reinen Alkaloïde. Die Lösungen lassen sich meistens unzersetzt zur Trockne abdampfen; die Salze flüchtiger Alkaloïde verlieren dabei gewöhnlich etwas Alkaloïd, wenn ihre Säure eine schwächere und etwas Säure, wenn diese eine flüchtige ist.

Alkalien, Erdalkalien (selbst MgO), Bleioxydhydrat, Silberoxyd, ja, zuweilen Bleiessig, fällen die Alkaloide aus der wässrigen Lösung ihrer Salze, ebenso die **einfach kohlensauren Alkalien.** Die abgeschiedenen Alkaloïde erscheinen krystallinisch (z. B. Strychnin), flockig oder gallertartig (z. B. Solanin), oder ölig; in verdünnten Lösungen bleiben sie gelöst und können durch Schütteln mit Aether, Chloroform oder Kochen mit Amylalkohol der Lösung entzogen werden.

Auch **zweifach kohlensaures Kali oder Natron** fällt die Alkaloïde aus ihren Salzen, einige jedoch erst bei'm Kochen. Ist zugleich Weinsäure zugegen, so verhindert diese die Fällung einiger Alkaloïde in der Kälte, z. B. des Brucins, Chinins und Morphins, während andere Alkaloïde gefällt werden (namentlich Strychnin, Cinchonin und Narkotin).

Gerbsäure (Tannin, also auch frischer, wässriger Galläpfelaufguss) fällt die meisten wässrigen Lösungen der Pflanzenalkaloïdsalze; die Niederschläge lösen sich in freien Säuren und in Weingeist wieder auf. Weinsäure hindert die Reaction (mit Ausnahme von Cinchonin und Strychnin). Gerbsaures Brucin löst sich in Ammoniak. **Gallussäure** fällt die Alkaloïde nicht.

Pikrinsäure fällt die Alkaloïde in gelben Flocken oder als gelbe Pulver.

Chlorwasser fällt einzelne Alkaloïde (z. B. Strychnin weiss), wohl als Substitutionsprodukte.

Bromtinctur fällt die Salze von Chinin, Strychnin und Veratrin gelb.

Jodtinctur gibt braunrothe Fällung in den Salzen von Atropin, Chinin, Cinchonin, Morphin, Strychnin und Veratrin.

Die Lösung des Jods in wässrigem Jodkalium ist ebenfalls ein Fällungsmittel für Alkaloïde; ferner Jodkalium allein, sowie wässrige Jodsäure, welche viele Alkaloïde aus wässrig-weingeistiger Lösung ihrer Salze als farblose saure jodsaure Salze fällt, das Morphin aber zersetzt, wobei Jod frei wird.

Schwefelcyankalium fällt die wässrige Lösung der Salze des Strychnins, Brucins, Morphins, Narkotins, Kodeïns, Delphinins, Chinins, Veratrins, Cinchonins und Emetins; auch oxalsaures Kali und phosphorsaures Natron fällen mehre Alkaloïde aus ihren Salzlösungen.

Phosphormolybdänsäure fällt nach de Vry und Sonnenschein alle Alkaloïde, selbst noch aus sehr verdünnter Lösung, als gelbe Verbindungen, aus denen reine und kohlensaure Alkalien die Alkaloïde abscheiden. (Das Reagenz bereitet man durch Fällung des molybdänsauren Ammoniaks mit phosphorsaurem

Natron, Auflösen des gewaschenen Niederschlags in wässrigem kohlensauren Natron, Zusatz von ein wenig salpetersaurem Natron, Eindampfen, Glühen des Rückstandes, Auflösung desselben in 10 Theilen Wasser, Zusatz von Salpetersäure bis zur stark sauren Reaction und Filtriren der gelben Lösung).

Metawolframsäure fällt nach Scheibler fast sämmtliche Alkaloïde aus sehr verdünnten Lösungen in weissen Flocken.

Franz Schulze (Annal. Chem. Pharm. 109, 171) empfahl salzsaure phosphorsaure Antimonsäure als Reagens auf Alkaloïde.

Kaliumeisencyanür fällt z. B. die Chinaalkaloïde.

Platinchlorid $PtCl^2$ fällt die salzsauren Salze fast aller Alkaloïde; der gelbe Niederschlag ist eine Verbindung des $PtCl^2$ mit salzsaurem Alkaloïd, analog dem Platinsalmiak $H^3N,HCl + PtCl^2$.

Goldchlorid $AuCl^3$ und **Goldchloridchlornatrium** fällen viele Alkaloïde gelb, röthlich, bräunlich bis grünlich; Morphin reducirt dabei metallisches Gold, weshalb die Mischung blau und violett wird.

Quecksilberchlorid fällt viele Alkaloïde oder ihre Salze weiss, flockig oder käsig.

Quecksilberjodid-Jodkalium gibt in wässrigen Lösungen der Alkaloïdsalze flockige Niederschläge, die gelblichweiss, getrocknet gelb erscheinen.

Eintheilung der Pflanzenalkaloïde:

I. Bittere Alkaloïde, zu denen theils farblose Chromogene, theils farbige Alkaloïde gehören.
II. Scharfe Alkaloïde, theils ätherisch-ölig, theils harzig und einzelne derselben von Glykosidnatur.

I. Bittere Pflanzenalkaloïde.

Unter ihnen sowohl farblose Chromogene, als farbige Alkaloïde.

Alkaloïde der Papaveraceen.

a) Opiumalkaloïde.

Das Opium (Laudanum, Mekonium) wird in Kleinasien, Persien, Arabien, Aegypten und Ostindien auf die Art bereitet, dass man die noch unreifen Samenkapseln vegetirender Pflanzen von Papaver somniferum (des weissen, schwarzen und purpurrothen Mohns) oberflächlich ritzt, den darnach hervordringenden weissen Milchsaft theils an der Pflanze, theils nach der Einsammlung bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft und in der Sonne eintrocknen lässt und dann zu Kuchen formt. Es ist anfangs

weich, trocknet aber allmälig zu harten Stücken aus. Auf frischem Schnitt gelbbraun bis röthlichbraun, das Pulver des getrockneten Opiums gelbbraun. Der Geruch eigenthümlich widrig narkotisch. Mit kaltem Wasser ausgezogen, gibt es einen klaren, braunen (nicht schleimigen) Auszug von saurer Reaction und bitterem Geschmack, während ein Theil als braungraue, schlüpfrige Masse ungelöst bleibt. Aus 16 Unzen Opium erhält man 6⅝ bis 11½ Unzen wässriges Extract (Wiggers Handbuch der Pharmacognosie, 5. Aufl. 1864).

Als Opiumsorten werden unterschieden:

1. Anatolisches, türkisches oder Smyrnaer Opium, weil es über Smyrna exportirt wird. Es kommt meist aus den Districten Therli und Kara Hissar. Therliopium ist grossbrodig und hält 12 bis 14 Procent Morphin; Kara Hissar ist etwas geringer. Der District Géivé sendet sein Opium nur nach Konstantinopel.

E. Merk fand die Brode des konstantinopolitaner Opium (über London, Hamburg und Rotterdam erhalten) von ½ bis 2½ Pfund Schwere, stark in Rumexsamen gehüllt (nie mit Mohnblättern umschlagen), gewöhnlich noch sehr weich, von rothbrauner, innen fast goldgelber Farbe, von ausnehmend starkem Opiumgeruch und von sehr bitterem Geschmack.

Auf dem Bruche beobachtet man keine Thränen und unter den Rückständen von der Extraction mit siedendem Weingeist keine Fragmente der Epidermis der Mohnköpfe, wie bei'm Smyrnaopium der Fall ist, dessen Thränen mit scharfen Instrumenten von den Mohnköpfen entfernt werden.. Morphingehalt bis 15 Procent.

Opium von Smyrna (über Triest bezogen) zeigt auf frischer Schnittfläche oder auf dem Bruch der Brode die für dasselbe characteristischen Thränen, d. s. kleine, glänzende Opiumkörnchen von der Form des Semen Psyllii, in die übrige Opiummasse eingeknetet. Diese Thränen nehmen den Eindruck des Fingernagels an, woran man erkennt, dass sie ebenfalls Opium und keine Samen sind. Die beste Sorte, in rundlichen Broden von 1½ Pfund Schwere, ist aussen hart, innen weich, jedes Brod mit einem Mohnblatt umhüllt und nur hin und wieder mit Rumexsamen bestreut. Die unzerkleinerten Stücke mit wässrigem Weingeist erschöpt, hinterlassen fast nichts, als die netzförmige Epidermis der Mohnköpfe. Die Farbe des frischen Schnittes ist lichtbraun in's Gelb, die des wässrigen

Auszugs hellgelb. Die geringeren Sorten sind dunkler gefärbt; mit weissem Schimmel durchzogen, von dumpfem Geruch. Merk fand in den besten frischen Sorten des Smyrnaopiums 13—13½ Procent Morphin, in den Mittelsorten 11 bis 12 Procent und in den geringeren Sorten 6—7, ja nur 3—4 Procent Morphin.

2) Aegyptisches Opium (Opium thebaicum). Von dem Vorigen dadurch zu unterscheiden, dass es innen und aussen ganz gleich trocken ist und bei'm Schlage zerspringt; der Bruch ist muschelig, fett- bis wachsglänzend. Die Brode sind nie mit Rumexsamen bestreut, sondern in Mohnblätter geschlagen; die Mittelrippe des Blattes theilt die Brode in 2 gleiche Hälften und die leberbraune Farbe des Opiums schimmert durch das dünne Mohnblatt durch, so dass manche Brode wie unbedeckt erscheinen. Kommt über Triest zu uns. Die Brode sind kreisrund, länglichrund, flachrund bis zu runden Plättchen von ½ Loth bis 1 Loth Schwere, während die länglichen Brode 1 bis 2 Unzen, die runden bis 1 Pfund schwer sind. Wegen seines reinlichen Ansehens und seiner Trockenheit sehr gesucht und hoch im Preise, obgleich es ungetrocknet nur 6—7 Procent Morphin enthält, aber reicher an Mekonsäure ist, als das Smyrnaopium (Merk, Annal. Pharm. XVIII. 1836 und XXIV. 1837, S. 68).

3) Persisches Opium. Dunkelgefärbte, Cylinder in glänzendes blaues Papier eingewickelt; enthält nach Merk oft nur 1 Procent Opiumalkaloïde.

4) Ostindisches Opium. Bengalisches, in Kugeln bis zu 3½ Pfund Schwere, in festanliegende Mohnblätter gehüllt. Das Innere der Kugeln ist sehr dunkel, von steifer Teigconsistenz und starkem Opiumgeruch. Enthält bei 23—25 Procent Wassergehalt 1,75—3,5 Procent Morphin (O'Shaugnessy).

Malvaopium, in 4eckigen Kuchen von 4 bis 5 Zoll Durchmesser, mit der Zeit sehr hart, enthält 3—5 Procent Alkaloïde.

Patnaopium, mit 13 Procent Wasser enthält 10,75 Procent Morphin und 6 Procent Narkotin (O'Saugnessy).

5) Algierisches Opium mit 7,6 Procent Wasser enthält 1,5—17,8 Procent Morphin (Aubergier).

6) Französisches, bei Amiens gesammeltes, enthielt 1853 14,75 und 1854 16 Procent Morphin (Descharmes und Benard); später gesammeltes sogar bis 22 Procent Morphin.

7) Thüringisches, von Biltz bei Erfurt 1829 und 1830 gesammelt; solches aus weissem Mohn enthielt 6,85 Procent, solches aus blauem Mohn 16,6 bis 20 Procent Morphin.

Nach Aubergier's Beobachtungen über die Opiumcultur (Ann. chim. phys. XX. 1847) liefert die Varietät von Papaver somniferum mit weissen Blüthen und schwarzen Samen das an Morphin reichste Opium.

Nach Descharmes verändert sich bei langsamem Austrocknen der Gehalt an Morphin beträchtlich, in Folge einer Gährung.

Die VII. Ausgabe der Pharm. boruss. lässt nur Smyrnaopium als officinell zu und verlangt im getrockneten und gepulverten Opium wenigstens 10 Procent Morphin; die hannövr. Pharm. ein solches, welches nicht unter 8 Procent Morphin enthält.

Unter den mancherlei Verunreinigungen ist besonders eine solche mit Mennige namhaft zu machen.

Bestandtheile des Opiums.

A. Alkaloïde:

1) Narkotin oder Opian; 1803 von Derosne entdeckt (dessen Sel d'opium);
2) Morphin oder Morphium; 1804 von Sertürner und angeblich auch von Seguin entdeckt, dessen 1804 dem Institute vorgelegte Abhandlung indess erst 1814 gedruckt erschien (das Hauptalkaloïd des Opiums);
3) Kodeïn, entdeckt 1832 von Robiquet;
4) Narceïn, entdeckt 1832 von Pelletier;
5) Paramorphin, entdeckt von Pelletier 1833, von Couërbe als verschieden vom Morphin erklärt und Thebaïn genannt;
6) Pseudomorphin, 1835 von Pelletier und Thiboumery entdeckt (ein seltenes Alkaloïd);
7) Porphyroxin, entdeckt 1837 von Merk (noch wenig untersucht);
8) Papaverin, entdeckt 1848 von Merk (von Anderson genau untersucht);
9) Opianin, 1851 entdeckt von Hinterberger (von Anderson wird die Existenz desselben bestritten);
10) Metamorphin, 1860 entdeckt von Wittstein (noch wenig untersucht).

B. Organische Säuren:

1) Mekonsäure, entdeckt 1804 von Sertürner (die charakteristische Säure des Opiums);
2) eine braune Säure (ein Humificationsprodukt) und
3) eine ölige Säure, beide von Pelletier gefunden (es soll Sesamöl bei'm Einsammeln des Opiums benutzt werden, um das Ankleben der Körner an's Messer zu verhüten);
4) eine der Benzoësäure ähnliche Säure (Pfaff);
5) Aepfelsäure an Talkerde gebunden (Mayer).

C. Neutrale organische Substanzen:

1) Mekonin, entdeckt von Dublanc 1826;
2) ein flüchtiger narkotischer Bestandtheil (Merck);
3) stickstoffhaltiges Harz (Pelletier);
4) Cautschuc (Pelletier);
5) Cerain;
6) Eiweiss;
7) Gummi;
8) Zucker (Magnes-Lahens);
9) Bassorin und Zellgewebe.

D. Anorganische Basen und Säuren:

1) Basen: Ammoniak, Kalk (namentlich reichlich vorhanden, wenn der Mohn auf Kalkboden cultivirt wurde), KO, MgO, Al^2O^3, Fe^2O^3;
2) Säuren: Schwefelsäure (bisweilen anstatt der Mekonsäure, Robiquet); PO^5, HCl und SiO^2.

Mulder fand in 5 Sorten Smyrnaopiums:

Morphin . . .	3	bis 11	Procent,	Narkotin . . .	6,5	bis 9,4	Procent,
Kodeïn . . .	0,62	„ 0,86	„	Narceïn . . .	6,7	„ 13,2	„
Mekonin . . .	0,31	„ 1,38	„	Mekonsäure . .	4,0	„ 7,6	„
Harz	1,8	„ 4,1	„	Cautschuc . . .	3,2	„ 6,0	„
Fett	1,4	„ 4,2	„	Pflanzenschleim .	17	„ 21,0	„
Gummiartigen				Gummi	0,7	„ 3,0	„
Extractivstoff .	22	„ 31,5	„ und	Wasser . . .	10	„ 14	„

Ist viel Morphin vorhanden, so tritt das Narkotin zurück; nach Pelletier enthält französisches Opium mehr Morphin als das Smyrnaer, aber keine Spur von Narkotin. Wenn das Kodeïn zunimmt, tritt das Morphin etwas zurück. Ebenso ergänzen Narkotin und Narceïn einander. Opianin, Papaverin und Porphyroxin fehlen oft im Opium.

Formelbeziehungen zwischen den Opiumalkaloiden nach Anderson:

Morphin $C^{34}H^{19}NO^6 + C^2H^2 =$ Kodeïn $C^{36}H^{21}NO^6$,
Kodeïn $C^{36}H^{21}NO^6 + C^2 =$ Thebaïn $C^{38}H^{21}NO^6$,
Thebaïn $C^{38}H^{21}NO^6 + C^2O^2 =$ Papaverin $C^{40}H^{21}NO^8$ und
Narkotin $C^{44}H^{23}NO^{14} =$ Kotarnin $C^{24}H^{13}NO^6 +$ Mekonin $C^{20}H^{10}O^8$.

Hinsichtlich ihres Verhaltens zu Aether lassen sich die Opiumalkaloide gruppiren, wie folgt:

I. in Aether unlösliche oder schwer lösliche: Morphin, Metamorphin, Pseudomorphin und Narceïn.

II. in Aether leicht lösliche: Kodeïn, Narkotin, Opianin, Thebaïn, Papaverin und Porphyroxin.

Methoden zur Gewinnung aller wichtigen Opiumbestandtheile:

I. Pelletiers Methode. Das Opium wird nach einander mit Wasser, Weingeist und Aether ausgezogen.

A. Der kaltbereitete wässrige Opiumauszug wird zum Extract eingedampft.

a) Das wässrige Opiumextract hinterlässt bei'm Wiederauflösen in kaltem Wasser Narkotin, das durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird.

b) Die kalte wässrige Lösung von a) mit überschüssigem Ammoniak gemischt, gibt einen Morphin-haltigen Niederschlag, der mit der

Flüssigkeit gekocht sich unter Rücklassung von Harz wieder löst; bei'm Erkalten der heiss vom Harz abfiltrirten Lösung krystallisirt Morphin und aus der concentrirten Mutterlauge noch etwas desselben.

Das Harz hält noch Morphin zurück, welches durch Auflösung des Harzes in Weingeist, Behandlung der Lösung mit Knochenkohle und Verdunsten des Filtrates zu gewinnen ist.

c) Die Mutterlauge von b) wird mit Barytwasser vermischt und der gefällte mekonsaure Baryt abfiltrirt. (Die Abscheidung der Mekonsäure daraus siehe S. 651).

d) Die Mutterlauge von c) wird durch kohlensaures Ammoniak vom Baryt befreit; das Filtrat, zum Syrup verdunstet, gibt eine Abscheidung von Narceinkrystallen, gemengt mit Gummi und klebriger schwarzbrauner Huminsäure. Kochender Weingeist entzieht diesem von der Mutterlauge befreiten Gemenge das Narceïn, welches bei'm Abdampfen des Auszugs krystallisirt; anhängendes Mekonin entzieht man ihm durch Aether.

e) Das übrige Mekonin bleibt theils in der vom rohen Narcein abgepressten Mutterlauge, theils in den Mutterlaugen von dem Umkrystallisiren des Narceins, theils in dem in Weingeist unlöslichen Theile des rohen Narceins. Aus allen diesen Materien wird es durch Schütteln mit Aether gewonnen, welcher dabei auch gelben Farbstoff und fettes Oel aufnimmt. Aus dem Verdunstungsrückstande des Aetherauszugs nimmt siedendes Wasser das Mekonin auf und letzteres krystallisirt aus der concentrirten wässrigen Lösung.

B. Der weingeistige Auszug des mit Wasser erschöpften Opiums enthält Narkotin, Harz und ölige fette Säure; man gewinnt daraus das Narkotin durch Krystallisation. Aether entzieht den extractartigen Mutterlaugen die ölige Säure, sammt den Resten des Narkotins; das in Aether unlösliche ist Opïumharz.

C. Der ätherische Auszug des mit Wasser und Weingeist erschöpften Opiums enthält Cautschuc. Die in allen 3 Lösungsmitteln unlöslichen Theile bestehen aus Zellgewebe, Bassorin und Sand.

Der Riechstoff des Opiums geht in das über frisches Opium abdestillirte Wasser über, ohne sich in öliger oder fester Form abzuscheiden.

II. Methode von Merck. Das gepulverte Opium wird:

1) mit kochendem Aether behandelt, welcher Narkotin, Mekonin und klebrige Substanz auszieht; das Aetherextract gibt an kochendes Wasser das Mekonin ab, dann an siedenden Weingeist das Narkotin.

2) Der Opiumrückstand wird mit wenig Wasser und kohlensaurem Kali erwärmt und abermals mit Aether ausgekocht, welcher nunmehr Kodeïn, Thebaïn, Porphyroxin und Cautschuc aufnimmt. Dieser Auszug abgedampft und der Rückstand mit Salzsäure übergossen scheidet Cautschuc ab und gibt die 3 Basen in Lösung; Ammoniak fällt daraus Thebaïn und Porphyroxin und Aetzkali fällt aus der Mutterlauge das Kodeïn. Man löst Thebaïn und Porphyroxin in Aether, verdunstet und übergiesst mit Weingeist, welcher Porphyroxin rasch löst und Thebaïn zurücklässt.

3) Das zweimal auf angegebene Weise mit Aether behandelte Opium gibt an kochenden Weingeist das Morphin ab, welches durch Verdunsten, Auflösen in Essigsäure und Fällen mit Ammoniak gereinigt wird.

III. Methode von Robertson und Gregory (mit Zusätzen von Robiquet, Couërbe und Anderson). Man erschöpft zerschnittenes Opium mit Wasser bei 38° C., verdunstet den Auszug unter Zusatz von

gepulvertem Marmor zum Syrup, setzt überschüssiges Chlorcalcium hinzu und kocht einige Minuten. Die erkaltete Flüssigkeit verdünnt man mit einer mässigen Menge Wasser, wobei sich Harzflocken mit mekonsaurem Kalk und Farbstoff ausscheiden, filtrirt, verdunstet unter Zusatz von einem Stück Marmor zur Krystallisation und trennt die Flüssigkeit vom Bodensatze. Die bei'm Erkalten und Einengen gewonnenen Krystalle werden durch Auspressen von der schwarzen Mutterlauge getrennt (Robertson).

Die Krystalle, ein Gemenge von salzsaurem Morphin und salzsaurem Kodeïn werden umkrystallisirt und in wässriger Lösung durch Ammoniak zerlegt. Morphin fällt nieder und Kodeïn bleibt gelöst; durch Concentriren und Kochen der Lösung mit Kalilauge wird das Kodeïn abgeschieden (Robiquet).

Die vom salzsauren Morphin und Kodeïn abgepresste schwarze Mutterlauge wird nach Couërbe zum Syrup eingedampft, dieser mit HCl-haltigem Wasser verdünnt, die an der Oberfläche sich sammelnde schwarze Huminsäure abgeschäumt und die geklärte Flüssigkeit mit Ammoniak versetzt. Thebaïn und Morphin fallen als schwarze Masse nieder, welcher durch Trocknen und Behandlung mit Aether das Thebaïn entzogen wird. Das Filtrat wird zum dünnen Syrup concentrirt und diesem durch kräftiges Schütteln mit Aether das Mekonin entzogen. Die schwarze Mutterlauge gibt in der Kälte Krystalle von Narceïn. Couërbe erhielt so aus 40 Pfunden Opium 50 Unzen Morphin, 1½ Unzen Kodeïn, 1 Unze Thebaïn, 1 Unze Mekonin und 6 Drachmen Narceïn.

Nach Anderson wird die nach Robertson-Gregory's Verfahren erhaltene, von salzsaurem Morphin und -Kodeïn ablaufende, schwarze, theerartige Mutterlauge mit Wasser verdünnt, mit Ammoniak gefällt und so als Niederschlag (a) ein Gemenge von Narkotin, Papaverin, vielem Harz und wenig Thebaïn erhalten, während in der Mutterlauge (b) Narceïn, etwas Papaverin und Mekonin enthalten sind.

a) Den Niederschlag kocht man mit Weingeist aus; bei'm Erkalten des heissfiltrirten Auszugs krystallisiren Narcotin und Papaverin. Die Mutterlauge wird concentrirt, mit verdünnter Essigsäure gekocht und das Filtrat, welches Thebaïn, Narkotin und wenig Harz enthält, mit Bleiessig bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, wobei Harzbleioxyd und Narkotinbleioxyd gefällt werden, während Thebaïn gelöst bleibt. Aus dem Filtrat wird das PbO durch SO^3 gefällt und aus der vom PbO,SO^3 getrennten Flüssigkeit das Thebaïn durch H^3N niedergeschlagen.

b) Die Narceïn-haltige Mutterlauge wird mit Bleizucker gefällt, das Filtrat mit SO^3 vom PbO befreit, die klare Flüssigkeit mit H^3N gesättigt und bei gelinder Wärme verdunstet; es krystallisirt Narcein. Die Mutterlauge gibt an Aether Mekonin und Papaverin ab und der nach Verdunstung des Aethers bleibende Rückstand an verdünnte Salzsäure Papaverin, während Mekonin ungelöst bleibt. (Vergl. L. Gmelin's Handb. d. organ. Chemie, 1863, Bd. 8, S. 1331).

Morphin.

Morphium. Morphine.

Formel = $C^{34}H^{19}NO^6 + 2HO$; des bei 100° C. getrockneten = $C^{34}H^{19}NO^6$ (Laurent). Aequivalent des letzteren = 285.

Geschichtliches siehe oben S. 741.

Vorkommen. Im Opium, wohl als mekonsaures Morphin.

Darstellung. Vergl. S. 753—755. Für die Darstellung im Kleinen, namentlich auch für die Prüfung des Opiums auf Morphingehalt dienen folgende Methoden:

A. Methoden, bei denen Opium mit Wasser ausgezogen wird; (nach Sertürner, Berzelius, Petit und de Vry wird nicht alles Morphin durch reines Wasser ausgezogen):

a) mit reinem Wasser:

I. Man kocht den wässrigen Auszug mit Kalkmilch im Ueberschuss, wodurch alles Morphin als Kalkverbindung in Lösung geht (Mohr, Berzelius Jahresb. 1842, XXI., 314; Couërbe, Boussingault und Payen, Berzelius Jahresb. 1846, XXV. 513):

1) die Lösung des Morphinkalks wird mit Salzsäure angesäuert und das Morphin durch Ammoniak gefällt (Boussingault und Payen) oder

2) die filtrirte Lösung des Morphinkalks wird mit Salmiak gefällt (Mohr). Aus der Lösung kann kohlensaurer Kalk fallen und Morphin mit sich nehmen; Weingeist entzieht ihm das Morphin (Wittstein).

II. Das durch Ammoniak gefällte unreine Morphin wird in kalter verdünnter Kalilauge gelöst und daraus durch Salmiak gefällt (Herzog).

III. Der wässrige Opiumauszug wird durch H^3N gefällt und der Niederschlag mit Weingeist von 0,94 gewaschen (Thiboumery, L. P. W. Handwörterb. d. Ch., V., 717).

IV. Der wässrige Opiumauszug wird mit doppeltkohlensaurem Natron versetzt, das gefällte Narkotin entfernt und durch Kochen des Filtrats das Morphin niedergeschlagen (Duflos, a. a. O., S. 716),

V. Der wässrige Opiumauszug wird mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, aus dem Filtrate das PbO durch HS entfernt und das Morphin durch H^3N präcipitirt (a. a. O., S. 716).

b) mit angesäuertem Wasser:

VI. Der mit salzsaurem Wasser bereitete Opiumauszug wird mit NaO,CO^2 gefällt, der Niederschlag in Essig-

säure gelöst und daraus durch H^3N das Morphin abgeschieden (Ramdohr).

VII. Das Opium wird mit essigsaurem Wasser extrahirt und aus dem Auszuge durch H^3N das Morphin gefällt (Handw. d. Chem. V. S. 716).

B. Das Opium wird mit Weingeist ausgezogen:

VIII. Das mit Branntwein bereitete Extract wird in Wasser aufgenommen, durch NaO,CO^2 gefällt, der Niederschlag mit kaltem Wasser und kaltem Weingeist von 0,85 gewaschen, dann in verdünnter Essigsäure gelöst und das Morphin aus dem Filtrat mit H^3N gefällt (Merck, Handw. d. Chem., V., 715).

IX. Der mit Weingeist von 70 Volumen-Procent bereitete Opiumauszug wird mit wässrigem kohlensauren Ammoniak vermischt, das sogleich fallende Narkotin abfiltrirt und das nach 6 bis 8 tägigem Stehen auskrystallisirte Morphin durch Lösen in Salzsäure und Krystallisation des salzsauren Morphins gereinigt (Rump, Wiggers Jahresb. 1854, 139). Aehnlich ist die Prüfung des Opiums nach der hannövr. Pharmacopöe 1861. Sie lässt 1 Theil Opium mit 4 Theilen rectificirten Weingeist digerirend ausziehen, filtriren, den Rückstand mit 1 Theil Weingeist auswaschen und in die vereinigten Auszüge überschüssiges wässriges H^4NO,CO^2 giessen. Das zuerst gefällte Narkotin wird in Chloroform gelöst; etwa beigemengtes Morphin bleibt dabei ungelöst.

X. Guillermond zerreibt 15 Gramme Opium mit 60 Grammen Weingeist von 71 Grad, presst das Ungelöste in Leinen und wiederholt die Operation mit 40 Grammen Weingeist. Die vereinigten Auszüge werden mit 4 Grammen Ammoniak vermischt. Die nach 12 Stunden gefallenen Kryställchen werden auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und die leichteren Narkotinkrystalle durch Schlämmen von den sich rasch zu Boden setzenden Morphinkrystallen getrennt. (Liebig-Kopp's Jahresbericht 1849, 607).

Schacht's Morphinprobe siehe im Arch. d. Pharm. Maiheft 1863.

Eigenschaften des Morphins. Es bildet glänzende, farblos durchsichtige, rhombische Prismen mit Abstumpfung der scharfen Seitenkanten und einer auf diese aufgesetzten Zuschärfung. Ohne Geruch. Im feinzertheilten Zustande von stark- und anhaltend bitterem Geschmack; auch die Morphinsalze schmecken bitter und ekelerregend. Morphin und seine Salze wirken narkotisch giftig. Es löst sich in 1000 Theilen kalten und 500 Theilen siedenden Wasser, in 90 Theilen kalten Weingeist von 96 Volumen-Procent, in 24 Theilen siedenden Weingeist von 85 Volumen-Procent und erst in 2000 Theilen Aether von 0,725 specifischem Gewicht. Nur das frischgefällte Morphin wird in geringer Menge von Aether aufgenommen, das krystallinisch gewordene nicht mehr und aus der Aetherlösung scheidet es sich bei'm Stehen krystallinisch ab. Es löst sich nach Schlimpert in 60, nach Pettenkofer in 175 Th. Chloroform; nach J. Erdmann besonders in heissem Fuselöl. Es löst sich in 117 Theilen Ammoniakflüssigkeit von 0,97 specifischem Gewicht; leicht in Kali- und Natronlauge, so wie in Kalkwasser.

Beim Erhitzen schmilzt es und verkohlt dann; die Dämpfe nehmen etwas Morphin mit sich hinweg.

Concentrirte Salpetersäure färbt sich mit Morphin orangeroth, dann gelb.

Concentrirte Schwefelsäure, die eine Spur NO^5 enthält, färbt sich bei'm Erwärmen mit Morphin im Wasserbade violett.

Jodsäure und Morphin zerlegen sich gegenseitig, wobei Jod frei wird, die Mischung bräunt (und Stärkekleister bläut); auf Ammoniakzusatz wird die Flüssigkeit durch ein Zersetzungsprodukt des Morphins braun.

Eisenchlorid bläut sich durch Morphin und neutrale Salze desselben und wird dabei zu Oxydulsalz reducirt. Morphin reducirt Au aus $AuCl^3$, Ag aus AgO,NO^5 und reducirt KO,Mn^2O^7. Mit $KO.HO$ auf 200° C. erhitzt, gibt es Methylamin.

Salzsaures Morphin $= C^{34}H^{19}NO^6,HCl + 6HO$ bildet feine, büschelig vereinigte, seideglänzende Prismen, löslich in 16 bis 20 Theilen kalten, in ihrem gleichen Gewicht heissen Wasser, leicht löslich in Weingeist. Wird nach Hirzel durch concentrirte Salzsäure aus seiner wässrigen Lösung gefällt.

Schwefelsaures Morphin $= C^{34}H^{19}NO^6,HO,SO^3 + 5HO$ bildet weisse, seideglänzende Prismen, löslich in 2 Theilen Wasser.

Mit etwas HO,SO^3 auf 160° C. erhitzt, liefert es Sulfomorphid $C^{34}H^{18}NO^5,SO^3$, dessen wässrige Lösung bei'm Kochen smaragdgrün gefärbt und durch H^3N dunkelgrün gefällt wird.

Essigsaures Morphin = $C^{34}H^{19}NO^6,C^4H^4O^4 + 2HO$ (Kieffer), bildet farblose, büschelig vereinte Prismen, leicht löslich in Wasser und Weingeist. Verliert leicht Essigsäure und wird dadurch unvollkommen löslich in Wasser.

(Liquor Opii acetici Houtt wird bereitet durch Digestion von 1 Unze und 4 Scrupel besten Opiums mit 1 Unze concentrirter Essigsäure nebst 9 Unzen Wasser und Filtriren).

Citronensaures Morphin ist ein Bestandtheil der sogenannten black Drops.

Mekonsaures Morphin ist amorph, leicht löslich in Wasser und Weingeist.

Prüfung des Morphins und seiner Salze. Das Morphin muss völlig verbrennlich sein, leicht löslich in Essigsäure, kaum löslich in Aether und gegen NO^5, NO^5-haltige SO^3, Fe^2Cl^3 und JO^5 sich wie angegeben verhalten. Essigsaures und salzsaures Morphin müssen sich in Wasser völlig lösen und die Lösung muss mit Natronlauge einen im Ueberschuss derselben löslichen Niederschlag geben.

Anwendung. Sowohl das reine Morphin, als auch das salzsaure und essigsaure Morphin als innerliches Arzneimittel mit Vorsicht.

Metamorphin (Wittstein).

Gleicht dem Morphin in Krystallform, im Verhalten gegen Eisenchlorid (welches aber nur salzsaures Metamorphin bläut, nicht das reine Alkaloid), gegen Salpetersäure, JO^5, salpetersaures AgO und Alkalilaugen, schmeckt in alkoholischer Lösung scharf bitter, löst sich erst in 6000 Theilen kalten und in 70 Theilen siedenden Wasser, in 330 Theilen kalten und 9 Theilen siedenden Weingeist von 90 Volumen-Procent.

Salzsaures Metamorphin löst sich in 25 Theilen kalten und 2 Theilen siedenden Wasser und in 48 Theilen Weingeist von 90 Volumen-Procent.

Pseudomorphin.

Von Pelletier nur 3 Mal erhalten, so grosse Quantitäten von Opium er auch verarbeitete, um sämmtliche Alkaloïde daraus zu gewinnen.

Die Kryställchen desselben sind glanzlos. Das schwefelsaure Pseudomorphin bildet weisse, glimmerartige, perlmutterglänzende Blättchen, erst in 770 Theilen Wasser von 14° C., aber schon in 12 Theilen heissen Wasser löslich. Kali- und Natronlauge lösen das Pseudomorphin reichlich; sättigt man durch eine Säure, so fällt das Pseudomorphin in Verbindung mit dieser Säure

als schwerlösliches Salz nieder. Es röthet sich durch NO^5, bläut sich durch Fe^2Cl^3, wirkt aber nach Magendie nicht giftig.

Desshalb müssen die Experten bei gerichtlichen Untersuchungen vorsichtig sein, um nicht das Pseudomorphin (so selten es auch ist), mit Morphin zu verwechseln (Pelletier).

Kodeïn.

Formel. $C^{36}H^{21}NO^6 + 2HO$; bei 100° C. getrocknet $= C^{36}H^{21}NO^6$. Aequivalent = 299.

Geschichtliches. Von Robiquet 1832 entdeckt; von Anderson 1850 genau untersucht.

Darstellung. Siehe S. 755.

Eigenschaften. Farblose Krystalle des rhombischen Systems. Das wasserfreie schmilzt bei 150° C. und erstarrt bei'm Erkalten krystallinisch. Nicht flüchtig, wird aber durch die Hitze in öligen Streifen nach den kälteren Stellen der Retorte getrieben. Schmeckt rein bitter. Bläut geröthetes Lacmuspapier.

Löst sich in 80 Theilen kalten, reichlicher in heissem Wasser. Unter wenig Wasser erhitzt, schmilzt es wie Oel. Leicht löslich in Weingeist und Aether. 100 Theile mässig starkes Aetzammoniak lösen 1,46 Theilen Kodeïn bei 15° C.

Kalilauge fällt das Kodeïn aus seinen Salzen, allein eine gewisse Menge Kodeïn bleibt in der alkalischen Flüssigkeit gelöst.

Starke Salpetersäure röthet sich mit Kodeïn, Fe^2Cl^3 bläut sich aber nicht damit. Die Kodeïnsalze werden durch Gerbsäure noch bei starker Verdünnung gefällt.

Salzsaures Kodeïn $= C^{36}H^{21}NO^6 + HCl + 4HO$ bildet prismatische Krystalle, löslich in 20 Theilen Wasser bei 33° C.

Schwefelsaures Kodeïn $= C^{36}H^{21}NO^6,HO,SO^3 + 5HO$ krystallisirt in farblosen rhombischen Prismen, in 30 Theilen kalten Wasser löslich.

Kodeïntrijodid $= C^{36}H^{21}NO^6 + 3J$, Krystalle, im durchfallenden Lichte rubinroth, im reflectirten Lichte tiefviolett.

Mit Natronhydratkalk auf 175° C. erhitzt, entwickelt das Kodeïn H^3N, Methylamin und Propylamin. Man kennt ein dem Sulfomorphid ähnliches, ebenfalls dunkelgrüne Produkte lieferndes Sulfokodid.

Narceïn.

Formel $= C^{46}H^{29}NO^{18}$. Aequivalent = 463.

Geschichtliches. Das 1832 von Pelletier entdeckte Narceïn wurde zuletzt von Anderson und O. Hesse untersucht.

Darstellung. Siehe S. 753—755.

Eigenschaften. Es krystallisirt in mikroskopischen, 4seitigen, platten Prismen und haarfeinen, farblosen Nadeln von Seideglanz, ist ohne Geruch, von schwach bitterem und schwach stechendem Geschmack. Löst sich in 1285 Theilen Wasser von 13° C., sehr leicht in siedendem Wasser, in 945 Theilen Weingeist von 80 Volumen-Procent und in 800 Theilen verdünnter Essigsäure bei 13° C. In verdünntem wässrigen KO, NaO und H^3N leichter als in Wasser löslich. Reagirt nicht auf Pflanzenfarben.

Schmilzt bei 145°,2 C. und erstarrt bei'm Erkalten amorph. Bei starker Erhitzung entwickelt es ammoniakalische, stark nach Heringslake riechende Dämpfe; das erhitzt gewesene Narceïn gibt an Wasser einen Stoff in kleiner Menge ab, der mit Fe^2Cl^3 eine sehr beständige blaue Färbung erzeugt. Die Produkte der trocknen Destillation enthalten saure Krystalle, die Fe^2Cl^3 ebenfalls bläuen. Jod vereinigt sich mit Narceïn zu einer blauen Verbindung,

Salzsaures Narceïn = $C^{46}H^{29}NO^{18},HCl$ bildet kurze, dicke, sauer reagirende Prismen, löslich in Wasser und Weingeist.

Schwefelsaures Narceïn ist schwerlöslich in kaltem Wasser.
Selbst aus heisser Lösung der Narceïnsalze scheidet Kalilauge öliges Narceïn aus.
Concentrirte Schwefelsäure löst das Narceïn mit intensivrother, bei'm Erwärmen grüner Farbe.

Narkotin oder Opian.

Formel = $C^{44}H^{23}NO^{14}$ (Matthiessen und Foster). Aeq. = 413.

Entdeckt von Derosne 1803; Robiquet unterschied es zuerst vom Morphin. Später von Wöhler, Blyth, Anderson, Wertheim, Hinterberger, Matthiessen und Foster untersucht.

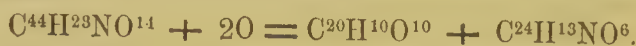
Darstellung. Siehe S. 753—755.

Eigenschaften. Farblose, glänzende, rhombische Prismen, fast unlöslich in kaltem, löslich in 500 Theilen siedenden Wasser, in 100 Theilen kalten und 20 Theilen siedenden Weingeist von 85 Volumen-Procent, in 50 Theilen siedenden und 400 Theilen kalten Aether. Für sich geschmacklos, aber die wässrige Lösung seiner Salze und die weingeistige Narkotinlösung schmecken intensiv bitter. Die letztere reagirt nicht alkalisch und die Narkotinsalze reagiren sauer. Es wirkt giftig, aber weniger energisch als Morphin.

Salzsaures Narkotin = $C^{44}H^{23}NO^{14},HCl$ ist schwer krystallisirbar, gewöhnlich syrupartig, ebenso schwefelsaures Narkotin.

Essigsaures Narkotin bildet Nadeln, die mit viel Wasser gelöst, in freie Essigsäure und freies Narkotin zerfallen. Bleiessig fällt das Narkotin aus der essigsauren Lösung. Gerbsäure, $PtCl^2$, $AuCl^3$ und HgCl geben ebenfalls Niederschläge in Narkotinsalzlösungen.
Aetzende, einfach und doppelt kohlensaure Alkalien fällen das Narkotin aus seinen Salzen und lösen dasselbe nicht wieder auf.
Mit sehr concentrirter Kalilauge gekocht, gibt es ölartig zu Boden sinkendes narkotinsaures Kali, das sich in Wasser und Weingeist zu bitterschmeckender, gelber Flüssigkeit löst. Die verdünnte wässrige Lösung desselben gibt bei'm Kochen wiederhergestelltes Narkotin.
Narkotin schmilzt bei 170° C.; bei langsamer Abkühlung erstarrt es bei 130° C. krystallinisch, bei rascher Abkühlung amorph. Ueber 170° C. erhitzt, wird es gelb, bei 220° C. entwickelt es H^3N und lässt braune, amorphe Humopinsäure = $C^{40}H^{18}O^{14}$. Mit Wasser in zugeschmolzener Glasröhre auf 200° C. erhitzt, löst es sich darin zu rothgelber, neutraler, sehr bitter schmeckender Flüssigkeit.
Mit HO,SO^3 erhitzt gibt es Sulfonarkotid $C^{44}H^{22}NO^{13},SO^3$, amorph, mit dunkelgrüner Farbe in Weingeist löslich.
Concentrirte Schwefelsäure färbt sich durch Narkotin gelb, bei Gehalt von Spuren NO^5 blutroth.

Mit verdünnter Schwefelsäure und fein pulvrigem MnO^2 gekocht, wird das Narkotin unter Oxydation zerlegt in Opiansäure $C^{20}H^{10}O^{10}$ und in das basische Kotarnin $C^{24}H^{13}NO^6$:



$$C^{44}H^{23}NO^{14} + 2O = C^{20}H^{10}O^{10} + C^{24}H^{13}NO^6.$$

Mit überschüssigem Kalihydrat auf 200° bis 220° C. erhitzt, lässt es Methylamin, oder Trimethylamin, oder eine andere ölige Basis übergehen, deren Siedepunkt viel höher ist, als der des Thrimethylamins.

Das **Kotarnin** = $C^{24}H^{13}NO^6 + 2HO$ bildet farblose, gewöhnlich braungefärbte, sehr bitterschmeckende Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol zu brauner Flüssigkeit, auch in Aether und H^3N, nicht in Kalilauge löslich. Reagirt schmach alkalisch. Wird durch Gerbsäure gefällt.

Salzsaures Kotarnin = $C^{24}H^{13}NO^6,HCl + 5HO$ bildet seideglänzende Krystalle.

Mit NO^5 gekocht, liefert das Kotarnin Methylamin und Apophyllensäure $C^{16}H^7NO^8$ (rhombische Octaïder, die destillirt, eine nach Chinolin riechende ölige Basis geben).

Wird Kotarnin mit verdünnter NO^5 erhitzt, so entsteht Kotarninsäure $2HO,C^{22}H^{10}O^8$. Bei'm Erhitzen des Kotarnins mit starker Salzsäure auf 110° C. in zugeschmolzener Röhre entstehen Chlormethyl und Kotarnamidsäure $C^{22}H^{13}NO^8$. Salzsaure Kotarnamidsäure = $C^{22}H^{13}NO^8,HCl$ ist krystallisirbar und ihre Lösung färbt sich an der Luft grün.

Mekonin oder Opianyl.

Formel = $C^{20}H^{10}O^8 + HO$. Aequivalent des wasserfreien Mekonins $C^{20}H^{10}O^8 = 194$.

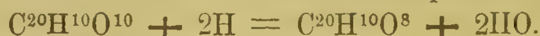
Geschichtliches. Von Dublanc jun. 1826 im Opium entdeckt, von Couërbe 1830 rein dargestellt, später von Anderson aus Narkotin künstlich dargestellt und 1859 von Berthelot als ein Alkohol erkannt.

Abscheidung aus Opium. Siehe S. 754—755.

Bildung aus Narkotin nach Anderson. Man erwärmt 500 Gramme Narkotin mit 2½ Unzen Salpetersäure von 1,40, die mit 25 Unzen Wasser verdünnt werden, auf 49° C. Das Narkotin schmilzt zu gelblicher Flüssigkeit und löst sich nach und nach auf; ist die Lösung nahezu vollendet, so scheiden sich weisse, krystallinische Flocken von Teropiammon $C^{60}H^{29}NO^{26}$ aus. Die davon abgegossene Lösung, mit KO übersättigt gibt eine krystallinisch-pulvrige Abscheidung von Kotarnin und bei'm Eindunsten des Filtrats krystallinischen Salpeter. Die Mutterlauge mischt man mit Weingeist, filtrirt, entfernt aus dem Filtrat den Weingeist durch Destillation und säuert den Rückstand mit HCl an, wodurch Mekonin, Opiansäure und Hemipinsäure abgeschieden werden.

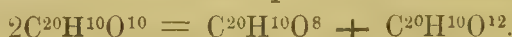
In heissem Wasser gelöst und abgekühlt, krystallisirt zuerst Mekonin $C^{20}H^{10}O^8$, dann Opiansäure $C^{20}H^{10}O^{10}$ und zuletzt Hemipinsäure $C^{20}H^{10}O^{12}$.

Bildung des Mekonins aus Opiansäure. Bei Einwirkung von Natriumamalgam oder Zink und verdünnter SO^3 auf Opiansäure entsteht Mekonin:



$$C^{20}H^{10}O^{10} + 2H = C^{20}H^{10}O^8 + 2HO.$$

Dampft man Opiansäure mit überschüssiger Kalilauge beinahe zur Trockne, so zerfällt sie in Mekonin und Hemipinsäure:



$$2C^{20}H^{10}O^{10} = C^{20}H^{10}O^8 + C^{20}H^{10}O^{12}.$$

Aus der mit HCl angesäuerten Lösung fallen beide Körper heraus; in heissem Wasser gelöst, mit etwas H^3N übersättigt und erkaltet, krystallisirt Mekonin. Bleizucker fällt aus der Mutterlauge hemipinsaures Bleioxyd, woraus man durch HS die Hemipinsäure abscheidet.

Eigenschaften des Mekonins. Geruchlose, farblose, 6 seitige Prismen mit 2 flächiger Zuschärfung; es zeigt anfangs keinen, nach einiger Zeit aber einen scharfen Geschmack. Das Mekonin $C^{20}H^{10}O^{8},HO$ schmilzt bei 90°,1 C., das wasserfreie $C^{20}H^{10}O^{8}$ erst bei 110° C. und erstarrt bei 104°,5 C. Bei 155° C. destillirt es unverändert und erstarrt in der Vorlage zu schönen Krystallen. Löst sich in 700 Theilen Wasser bei 15°,5 C. und in 22 Theilen siedenden Wasser. Unter Wasser schmilzt es bei 77° C. zu öligen Tropfen. Es ist löslich in Alkohol, Aether, ätherischen Oelen und Essigsäure. Erwärmte HO,SO^{3} löst es mit purpurrother Farbe.

Stearinsaures Mekonin $= C^{20}H^{8}O^{6},2C^{36}H^{35}O^{3}$ ist eine neutrale, weisse, feste Masse, sehr schmelzbar, löslich in Aether; benzoesaures Mekonin bildet ölige Tropfen (Berthelot).

Opiansäure (Aldehyd der Hemipinsäure).

Formel $C^{20}H^{10}O^{10}$.

Entdeckt 1842 von Liebig und Wöhler. Ihre Bildung siehe bei Narkotin und Mekonin. Sie bildet farb- und geruchlose, zarte Prismen von schwach saurer Reaction und schwach bittrem Geschmack. Schmilzt bei 140° C. und bleibt lange terpenthinartig; erscheint dann völlig indifferent, unlöslich in Wasser, Weingeist und Alkalien. Stärker erhitzt, verbreitet sie Vanillegeruch, zersetzt sich und verbrennt mit Flamme.

Opiansaures Silberoxyd $= AgO,C^{20}H^{9}O^{9}$, bildet durchsichtige Prismen, welche erwärmt zu dunkelgrüner Flüssigkeit schmelzen, die dann roth wird und Ag abscheidet.

Opianschweflige Säure $= C^{20}H^{10}O^{10},S^{2}O^{4}$, bildet farblose, bittre Krystalle.

Biopiammon $= 2C^{20}H^{8}O^{8} + H^{3}N = C^{40}H^{19}NO^{16}$, bildet ein blassgelbes Krystallpulver.

Teropiammon $= 2C^{20}H^{8}O^{8} + H^{3}N + C^{20}H^{10}O^{10} = C^{60}H^{29}NO^{26}$, bildet farblose Nadeln, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, mit carmoisinrother Farbe löslich in HO,SO^{3}; mit Kalilauge gekocht, zerfällt es in Opiansäure und Ammoniak.

Mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, gibt die Opiansäure einen rothen Farbstoff $C^{20}H^{6}O^{6}$, der dem Alizarin gleicht.

Hemipinsäure.

Formel $= 2HO,C^{20}H^{8}O^{10} + 4HO$. Bei 100° C. $= C^{20}H^{10}O^{12} = 2HO,C^{20}H^{8}O^{10}$. Aequivalent der letzteren = 226.

Entdeckt von Wöhler. Bildet sich bei Oxydation des Narkotins, Mekonins und der Opiansäure mit $PbO^{2} + HO,SO^{3}$ oder durch $PtCl^{2} + HO$. Krystallisirt in farblosen Prismen; die wasserfreie Säure schmilzt bei 180° C. und sublimirt in glänzenden Blättchen. Reagirt stark sauer.

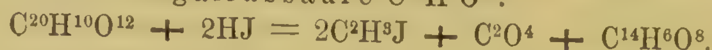
Saures hemipinsaures Kali $= KO,HO,C^{20}H^{8}O^{10} + 5HO$, bildet in Wasser und Weingeist leicht lösliche, 6seitige Tafeln.

Hemipinsaures Silberoxyd $= 2AgO,C^{20}H^{8}O^{10}$, bildet weisse, schwer lösliche Krystalle. Mit starker Salzsäure bei 110° C. erhitzt, liefert die Hemipinsäure Chlormethyl, $C^{2}O^{4}$ und die Säure $C^{16}H^{8}O^{8}$ (sublimirbar, löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, fällt AgO,NO^{5} weiss, färbt $Fe^{2}Cl^{3}$ nicht):



$$C^{20}H^{10}O^{12} + HCl = C^{2}H^{3}Cl + C^{2}O^{4} + C^{16}H^{8}O^{8}.$$

Kocht man Hemipinsäure mit concentrirter HJ, so liefert sie C^2O^4, Jodmethyl und Untergallussäure $C^{14}H^6O^8$:

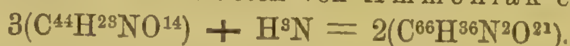


$$C^{20}H^{10}O^{12} + 2HJ = 2C^2H^3J + C^2O^4 + C^{14}H^6O^8.$$

Die Untergallussäure $= C^{14}H^6O^8 + 3HO$ (isomer mit Carbohydrochinonsäure, Oxysalicylsäure und Protocatechusäure) krystallisirt in Prismen, schmilzt bei 180° C., färbt Fe^2Cl^3 blau und reducirt Silberlösung augenblicklich. Löst sich in Wasser, Weingeist und Aether. Ihre neutralen oder alkalischen Lösungen bräunen sich an der Luft. Sie fällt ammoniakalische BaCl-lösung weiss, Bleizuckerlösung gelb. Erhitzt, gibt sie C^2O^4 und ein krystallinisches, farbloses Sublimat, schmelzbar bei 90° C.; dasselbe färbt Fe^2Cl^3 blauschwarz (Foster und Matthiessen).

Opianin.

Formel $= C^{66}H^{36}N^2O^{21}$ (Hinterberger, Ann. Ch. Pharm. 1852. 82, 320.) Im ägyptischen Opium. Gleicht in seinen Eigenschaften dem Narkotin und kann aus demselben durch Hinzutreten von Ammoniak entstanden sein:



$$3(C^{44}H^{23}NO^{14}) + H^3N = 2(C^{66}H^{36}N^2O^{21}).$$

Seine alkoholische Lösung reagirt stark alkalisch. Salpetersäurehaltige concentrirte Schwefelsäure färbt es erst blutroth, dann lichtgelb.

Anderson bezweifelt die Existenz des Opianins.

Thebaïn.

Formel $= C^{38}H^{21}NO^6 + 2HO$. Aeq. des wasserfreien $C^{38}H^{21}NO^6 = 311$.

Geschichtliches siehe S. 752. Zuletzt von Anderson untersucht.

Darstellung siehe S. 754—755.

Eigenschaften. Weisse, silberglänzende, quadratische Tafeln, die bei 125° C. schmelzen; abgekühlt, erstarrt dasselbe bei 110° C. Reagirt stark alkalisch, schmeckt scharf und wirkt sehr giftig. Unlöslich in Wasser, H^3N und Kalilauge, leicht löslich in Alkohol und Aether. Färbt concentrirte SO^3 roth, auf Zusatz einer Spur NO^5 gelblichrosenroth.

Salzsaures Thebaïn $= C^{38}H^{21}NO^6,HCl + 2HO$ bildet rhombische Krystalle, schwer löslich in Weingeist, leicht löslich in Wasser, fällbar durch HgCl und $AuCl^3$. Aus wässriger Lösung können die Thebaïnsalze nicht krystallisirt erhalten werden, aber aus weingeistiger Lösung.

Papaverin.

Formel $= C^{40}H^{21}NO^8$. Aequivalent $= 339$.

Entdeckt von Georg Merck, zuletzt von Anderson untersucht.

Darstellung nach Anderson. Die Mutterlaugen von der Reinigung des rohen Narkotins durch wiederholte Krystallisationen enthalten das Papaverin; man zieht von ihnen den grössten Theil des Weingeists durch Destillation ab nnd stellt zum Krystallisiren hin; die ausgeschiedenen Krystalle sammelt man, concentrirt die Mutterlauge und erhält daraus neue Krystallisationen. Sämmtliche Krystalle löst man in der kleinsten Menge siedenden Weingeists; bei'm Erkalten krystallisirt das noch vorhandene Narkotin aus und bei'm Verdunsten des Weingeists das Papaverin. Die Reste von Narkotin entfernt man durch Auflösen in der eben ausreichenden Menge Essigsäure, Fällen der vom ungelösten Narkotin abfiltrirten Lösung mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus heissem absoluten Alkohol. Auch die leichte Krystallisirbarkeit des schwerlöslichen salzsauren Papaverins kann zur Trennung von Narkotin benutzt werden.

Eigenschaften des Papaverins. Es krystallisirt aus Weingeist und Aether, in denen es bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig, in der Wärme leichter löslich ist, in büschelig vereinten, zarten, weissen Spiessen. Unlöslich in Wasser. Eine heiss gesättigte alkoholische Lösung erstarrt bei'm Abkühlen zu einer festen Masse. Es sättigt die Säuren vollständig (bläut geröthetes Lacmuspapier). Die Papaverinsalze sind meistens in Wasser schwer löslich. Zu den bemerkenswerthesten Eigenschaften des Papaverins gehört, dass es, wenn durch Ammoniak gefällt, bedeutende Mengen von H^3N festhält (Anderson). Es färbt sich durch concentrirte Schwefelsäure blau.

Salzsaures Papaverin = $C^{40}H^{21}NO^8$, krystallisirt in geradrhombischen Säulen. Concentrirte Salzsäure fällt es aus der wässrigen Lösung in Oeltropfen, die kryst. werden.

Bei Einwirkung von Salpetersäure färbt sich Papaverin dunkelroth und gibt schwer lösliche Krystalle von salpeters. Nitropapaverin = $C^{40}H^{20}(NO^4)NO^8,HO,NO^5$ (Nitropapaverin kryst. in gelben Nadeln).

Trijodpapaverin = $C^{40}H^{21}NO^8J^3$ (dunkelrothe, im reflectirten Lichte purpurrothe Prismen) und Pentajodpapaverin = $C^{40}H^{21}NO^8J^5$ (dünne, orangefarbene, im reflectirten Lichte rothbraune Nadeln), geben beide an Alkalien das Jod wieder ab und unverändertes Papaverin.

Porphyroxin.

Von Merck im Opium von Smyrna und Bengalen entdeckt.

Abscheidung siehe S. 754. Feine, glänzende, farblose Nadeln, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, sowie in verdünnten Säuren. Reagirt nicht alkalisch. Aus seinen Lösungen in Säuren wird es durch Alkalien in voluminösen Flocken gefällt, die in der Wärme harzig zusammenbacken, kalt aber zu Pulver zerreiblich sind.

Die Auflösung des Porphyroxins in verdünnten Mineralsäuren wird bei'm Kochen roth.

b) Alkaloïde in Chelidonium, Glaucium und Sanguinaria.

In der Wurzel von Sanguinaria canadensis fand Dana das basische Sanguinarin (Berzelius Jahresb. 1830, IX. 221); Polex in der Wurzel von Chelidonium majus die kryst. Alkaloïde Pyrrhopin und Chelidonin (Arch. Pharm. 1838, XVI. 77) und Probst in derselben Pflanze dieselben Basen, die er Chelerythrin und Chelidonin nannte, zugleich die Chelidonsäure und den indifferenten Bitterstoff, das Chelidoxanthin (Ann. Chem. Pharm. Febr. 1839, XXIX). Probst fand das Chelerythrin auch in der Wurzel von Glaucium luteum (Ann. Chem. Pharm. 1839, XXXI. 250) und erkannte die Identität des Chelerythrins mit dem Sanguinarin; ebenso Schiel (a. a. O. 1842, XLIII. 233 und Journ. f. pract. Chem. 1856, 67, 61).

Ueber die Abscheidung des Sanguinarins (Chelerythrins, Pyrrhopins) siehe a. a. O.

Die Formel desselben = $C^{38}H^{17}NO^8$.

Eigenschaften. Das Sanguinarin ist eine weisse bis perlfarbene Masse von bitterem Geschmack (Dana); ein geschmackloses, zerreibliches, gelbes Pulver, das heftig zum Niesen reitzt; seine alkoholische Lösung schmeckt bitter (Schiel).

Das **Pyrrhopin** bildet farblos durchsichtige Prismen und gibt mit Säuren Salze, die einen kaum merklich bitteren, aber äusserst brennend scharfen Geschmack besitzen (Polex).

Das **Chelerythrin** bildet rein weisse Kryställchen, deren Staub heftiges Niesen erregt; die alkoholische gelbliche Lösung schmeckt brennend scharf (Probst).

Das Sanguinarin reagirt deutlich alkalisch und ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Säuren liefert es rothgefärbte Salze (Dana, Schiel, Polex, Probst).

Das **Chelidonin** = $C^{38}H^{17}N^{3}O^{6} + 2HO$ (H. Will, Ann. Chem. Pharm. 1840, XXXV. 113).

Im unreinen Zustande schon 1824 von Godefroy isolirt. Rein dargestellt von Polex (Arch. Pharm. 1838, XVI. 80), Probst (Ann. Chem. Pharm. 1839, XXIX. 123) und Reuling (Ann. Chem. Pharm. 1839, XXIX. 131).

Findet sich am reichlichsten in der Wurzel von Chelidonium majus, aber auch im Kraute und in den unreifen Samenkapseln.

Abscheidung siehe a. a. O.

Eigenschaften. Durchsichtige, wasserhelle Tafeln und Würfel von scharfem Geschmack, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist und Aether. Seine Salze sind farblos und schmecken stark bitter und scharf. Schmilzt bei'm Erhitzen leicht zu farblosem Oel, das bei stärkerer Hitze sich bräunt und mit leuchtender, russender Flamme verbrennt.

In Glaucium luteum fand Probst (Annal. Chem. Pharm. 1839, XXXI. 241):

1) ein scharfes Alkaloïd, das Glaucin (von bitterem und sehr scharfen Geschmack, perlglänzende Schüppchen, bildet farblose Salze);
2) ein bitteres Alkaloïd, das Glaucopikrin (farblose Krystalle; gibt farblose Salze von ekelerregendem, ausserordentlich bitteren Geschmack);
3) Chelerythrin (gibt farbige scharfschmeckende Salze; findet sich in der Wurzel);
4) eine braune, basische Substanz;
5) eine braune Huminsäure;
6) einen gelben, sowie
7) einen blauen Farbstoff (Glaucotin) und
8) Fumarsäure.

Alkaloïde der Rutaceen, Fumariaceen, Menispermeen und Berberideen.

Harmalin und Harmin.

In den Samenschalen der Steppenraute (Peganum Harmala) finden sich zwei Alkaloïde, das Harmalin $C^{26}H^{14}N^{2}O^{2}$ und das Harmin $C^{26}H^{12}N^{2}O^{2}$, beide krystallisirbar und farblos, von denen aber nur das Harmin farblose Salze liefert, während die Salze des Harmalins mit farblosen Säuren rein schwefelgelb gefärbt erscheinen. Durch oxydirende Mittel geht das Harmalin in Harmin über. Die Salze beider Alkaloïde schmecken bitter. Göbel entdeckte 1837 das Harmalin und Fritzsche 1847 das Harmin.

Corydalin.

Das von H. Wackenroder 1826 in den Wurzelknollen von Corydalis bulbosa (die früher als Rad. Aristolochiae cavae officinell waren) aufgefundene Corydalin ist in Aether löslich, schwer krystallisirbar und wird am Lichte gelb. Das salzsaure Salz bildet dunkelgrüne Prismen. Die Corydalinsalze schmecken ausserordentlich bitter. (Ueber Darstellung des Corydalins vergl. Ruickoldt, Archiv d. Pharmacie 1847, Bd. 49, S. 139; Jos. Müller, Wittstein's Vierteljahrsschrift VIII, 526; über die Formel desselben auch G. Leube, a. a. O. IX, 524).

Berberin.

Das 1835 von Buchner und Herberger in der Wurzel von Berberis vulgaris aufgefundene, aber erst von Fleitmann (1846) als Alkaloïd erkannte Berberin besitzt nach Hlasiwetz, von Gilm und Perrins die Formel $C^{40}H^{17}NO^{8}$. Es findet sich noch in folgenden Berberideen: in Wurzel und Holz mehrer indischer Berberideen, in mexicanischer Agrilloberberis. Aber auch in der Rutacee Xanthoxylum clava Herculis L. oder Xanthoxylum caribaeum Lam. (hierin schon von Chevallier und Pelletan bemerkt, ihr Xanthopikrit, Berzelius Jahresb. 1828, VII, 266); in den Menispermeen Cocculus palmatus (in der Columbowurzel) und dem ceylanischen Columboholz (von Coscinium fenestratum); in den Ranunculaceen Xanthorrhiza apiifolia, Hydrastis canadensis, in der Wurzel von Coptis Taëta oder Mahmira in Hindostan und China (dem Mischmeebitter; darin $8^1/_2$ Procent Berberin); in einer Anonacee Coelocline polycarpa von Sierra Leone (Abeocutarinde); endlich im Woodunpar (einem gelben Farbholz von Oberassam); in der St. Johannswurzel vom Rio grande und in der Rinde des Pacheelobaums von Neu Granada (darin 7 Procent Berberin).

Die Abscheidung des Berberins aus diesen Pflanzentheilen gründet sich auf die Löslichkeit desselben in Weingeist und die geringe Löslichkeit des salpetersauren Berberins in salpetersaurem Wasser.

Eigenschaften des Berberins. Es krystallisirt als $C^{40}H^{17}NO^{8} + 12HO$ in feinen, gelben Nadeln, die bei 100° C. rothbraun werden ($= C^{40}H^{17}NO^{8} + 2HO$) und bei 120° C. zu harziger Masse schmelzen. Reagirt neutral, ist geruchlos, von intensivem, anhaltend bitteren Geschmack. Wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether. Die verdünnte wässrige Lösung ist rein gelb, die concentrirte gelbbraun, die alkoholische Lösung im durchfallenden Lichte roth, im reflectirten Lichte grün.

Mit Kalkmilch oder Bleioxydhydrat erhitzt, liefert es im Destillate Chinolin. Mit HCl oder SO^{3} gesättigt, nimmt die wässrige Berberinlösung eine hellere Farbe an. Die Berberinsalze besitzen gelbe Farbe; am reinsten hellgelb erscheint das salpetersaure Salz $= C^{40}H^{17}NO^{8},HO,NO^{5}$.

Wird Berberin mit Zn, verdünnter SO^{3}, Eisessig und Platinblech in Berührung gebracht, so wird es zu dem farblosen, basischen Hydroberberin $C^{40}H^{21}NO^{6}$ reducirt; dasselbe ist krystallisirbar und geht durch Oxydation in gelbes Berberin zurück. (Hlasiwetz und von Gilm).

Neben dem Berberin findet sich in der Wurzelrinde von Berberis vulgaris das von Polex 1836 entdeckte und von Wacker näher untersuchte Oxyacanthin oder Vinetin; es bildet farblose Kryställchen von rein bitterem Geschmack und liefert farblose Salze. Es reducirt aus der Jodsäure Jod (ähnlich wie Morphin). Wacker gibt dem Vinetin die unwahrscheinliche Formel $C^{32}H^{23}NO^{11}$.

Cissampelin oder Pelosin.

Formel = $C^{36}H^{21}NO^{6}$. Aeq. = 299 (Bödeker 1849).

Entdeckt 1838 von Wiggers in der amerikanischen Grieswurz (Rad. Pareirae bravae, von der Menispermee Cissampelos Pareira). Die Reindarstellung dieses leicht veränderlichen, amorphen Alkaloïds stützt sich auf die Löslichkeit der durch HCl ausgezogenen, durch NaO,CO^{2} gefällten und vollständig getrockneten Basis in absolut reinem Aether. Es ist farblos und geruchlos, schmeckt widrig süsslich bitter, schmilzt leicht und verbreitet, stark erhitzt, einen Geruch nach geröstetem Brod. Nur wenig in Wasser, leicht in Alkohol löslich. Bläut geröthetes Lacmuspapier. Gibt meist amorphe Salze; nur das salzsaure Salz krystallisirt. Bildet ein lockeres, mehliges, weisses Hydrat = $C^{36}H^{21}NO^{6},HO + 2HO$, unlöslich in Aether.

Salzsaures Cissampelin = $C^{36}H^{21}NO^{6},HCl + 2HO$, ist ein weisses Pulver, leicht und farblos löslich in Wasser. Aetzkali gibt darin einen Niederschlag, löslich in überschüssiger Kalilauge. Durch Einfluss von Feuchtigkeit, Luft und Licht geht die Basis unter Verlust von $H^{3}N$ in das intensiv gelb gefärbte, in Aether unlösliche, basische Pelluteïn $C^{42}H^{21}NO^{7}$ über.

Von dem ähnlichen Bebeerin unterscheidet sich das Pelosin dadurch, dass seine Chlorplatinverbindung bei'm Erhitzen einen unangenehmen Geruch nach Leukolin und Carbolsäure gibt, während das analoge Bebeerinsalz erhitzt, einen Bittermandelölgeruch verbreitet (Bödeker).

Menispermin und Paramenispermin.

Von Pelletier und Couërbe in den Kokkelskörnern (von Menispermum Cocculus) entdeckt, worin diese Alkaloïde neben Stearinsäure und Pikrotoxin vorkommen. (Darstellung siehe in L. P. W. Handwörterbuch d. Chemie, Bd. V. S. 183).

Beide Basen krystallisiren in farblosen Prismen, das Menispermin schmilzt bei 120° C. und zersetzt sich in der Hitze, das Paramenispermin schmilzt bei 250° C. und sublimirt unzersetzt in schneeigen Flocken. Menispermin löst sich in Aether, Paramenispermin nicht. Menispermin ist geschmacklos und, wie es scheint, nicht giftig.

Beide Alkaloïde verdienen eine neue Untersuchung.

Alkaloïde der Laurineen.

Bebeerin.

Formel = $C^{38}H^{21}NO^{6}$. Aequivalent = 311. (von Planta).

In der Bebeerurinde (von Nectandra Rodiei), einem wirksamen Mittel gegen intermittirende Fieber von Maclagan und Tilley 1843 entdeckt, aber erst durch von Planta rein dargestellt. (Ann. Chem. Pharm. Bd. 55, S. 105 und Bd. 77, S. 333).

Völlig farbloses, luftbeständiges, amorphes Pulver, bei 180° C. schmelzend, unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und Aether. Reagirt stark alkalisch, neutralisirt die Säuren völlig und gibt mit ihnen amorphe Salze.

Nach G. F. Walz ist das von Fauré 1830 entdeckte Alkaloïd Buxin, aus Buxus sempervirens (Familie Euphorbiaceae) identisch mit Bebeerin (Wittstein's Vierteljahrsschrift 1861, X. 36).

Alkaloïde der Strychneen.

In den Ignatiusbohnen (den Samen von Ignatia amara Linn. fil. oder Strychnos Ignatii Berg) entdeckten Pelletier und Caventou 1818 das basische Strychnin und 1819 in der falschen Angusturarinde (welche damals irrig von Brucea ferruginea abgeleitet wurde, deren Abstammung von einer Strychnee, nach Schleiden von Strychnos nux vomica jetzt sichergestellt ist), das basische Brucin. Auch die Ignatiusbohnen enthalten neben Strychnin etwas Brucin.

Dieselben Chemiker fanden beide Alkaloïde auch in den sogenannten Krähenaugen (den Samen von Strychnos nux vomica), in dem Holze von Strychnos colubrina (dem sogenannten Schlangenholze) und im Upas Tieuté oder Woorare (dem aus der Wurzelrinde von Strychnos Tieuté Lechenault bereiteten Pfeilgift der Eingeborenen von Borneo).

In den Mutterlaugen von der Bereitung des Strychnins und Brucins aus den Krähenaugen entdeckte Desnoix 1854 das Igasurin.

Schützenberger zeigte 1858, dass unter den Namen Strychnin, Brucin und Igasurin Gemenge von Basen im Handel vorkommen, nämlich ausser dem eigentlichen Strychnin, dessen Formel nach Nicholson und Abel (1849) $= C^{42}H^{22}N^{2}O^{4}$ zu setzen ist, auch noch Strychnine von den Formeln $C^{44}H^{22}N^{2}O^{4}$ und $C^{40}H^{22}N^{2}O^{4}$ und neben dem Brucin $C^{46}H^{26}N^{2}O^{8} + 10HO$ (Liebig) eine ganze Reihe von Igasurinen, welchen er folgende Formeln gibt:

a. $C^{44}H^{26}N^{2}O^{8} + 6HO$, sehr wenig löslich in Wasser,
b. $C^{36}H^{24}N^{2}O^{14} + 6HO$, wenig löslich in Wasser,
c. $C^{36}H^{24}N^{2}O^{8} + 6HO$, ziemlich löslich in Wasser,
d. $C^{34}H^{32}N^{2}O^{16} + 6HO$, desgl.
e. $C^{36}H^{26}N^{2}O^{8} + 6HO$, löslich in Wasser,
f. $C^{42}H^{30}N^{2}O^{8} + 6HO$ bis 8HO, ziemlich löslich in Wasser,
g. $C^{42}H^{28}N^{2}O^{12} + 6HO$, sehr wenig löslich in Wasser,
h. $C^{42}H^{26}N^{2}O^{12} + 4HO$, ziemlich löslich in Wasser,
i. $C^{40}H^{26}N^{2}O^{14} + 8HO$, löslich in Wasser.

Durch Einwirkung von HO,NO^{5} auf wässriges, schwefelsaures Strychnin erzeugte Schützenberger krystall. orangegelbes Oxystrychnin $= C^{42}H^{28}N^{2}O^{12}$ und orangerothes Dioxystrychnin $= C^{42}H^{28}N^{2}O^{14}$.

In der Curara oder dem Urari (dem Pfeilgift der Indianer in Guiana, welches nach Sir Robert H. Schomburgk das Extract des Splintes und der Rinde von Strychnos toxicaria ist, nach Anderen von Paullinia Curara stammt) entdeckten Boussingault und Roulin 1830 das amorphe Alkaloïd Curarin; erst 1865 gelang es W. Preyer, dasselbe krystallinisch darzustellen.

Strychnin.

Strychnium. Strychninum. Strychnine.

Formel $= C^{42}H^{22}N^{2}O^{4}$. Aeq. $= 334$.

Geschichtliches und Vorkommen. Siehe oben.

Darstellung. Wir besitzen Methoden zur Strychningewinnung von Pelletier und Caventou (1822; Berzelius Jahresb.

1824), Robiquet (a. a. O. 1827, VI. 258), Corriol (Handwörterbuch d. Chem. I. 990), Geiger und Liebig (Handb. d. Pharm. I. 5. Aufl. 1223), Merck (Handwörterbuch und Mohr's Commentar z. preuss. Pharm. 2. Aufl. II. 333), Wöhler, Wittstock u. A. Gewöhnlich benutzt man Nuces vomicae (Sem. Strychni) zur Darstellung. Diese werden entweder geraspelt, oder durch Kochen mit Wasser erweicht, dann zerquetscht und zerrieben (Corriol), oder mit Wasser, dem der 8. Theil der genommenen Samen HO,SO^3 zugefügt ist, im kupfernen Kessel 24—36 Stunden nahe bei 100° C. digerirt, dann zwischen steinernen Walzen zerquetscht (Merck); oder sie werden auf Papier in die heisse Röhre eines Ofens gelegt, die durch die Hitze erweichten Samen zerschnitten, getrocknet und die glashart und spröde gewordenen Schnitzel zu Pulver zerstossen (Wittstock); oder sie werden einige Tage mit Wasser im Dampfbade digerirt, dann vom Wasser getrennt, äusserlich abgetrocknet und im eisernen Mörser schnell mit starken Keulenschlägen zerquetscht (Mohr).

Die auf die eine oder andere Weise zerkleinerten Nuces vomicae werden nun entweder mit kaltem oder heissem Wasser, oder mit heissem Weingeist behandelt. Geiger und Liebig ziehen das Raspelpulver in der Réalschen Presse mit kaltem Wasser aus; (Peters mischt dasselbe hierzu noch mit Heckerling, um es besser extrahirbar zu machen). Die kalt oder heiss bereiteten wässrigen Auszüge werden zum Syrup oder Extract verdampft, diese mit Weingeist behandelt (welcher Schleim etc. abscheidet und die Alkaloïde aufnimmt) und von den Auszügen wird der Weingeist abdestillirt. Wurden die Krähenaugen mit Branntwein oder mit Weingeist von 0,900 ausgekocht, so destillirt man von den Auszügen ebenfalls den Weingeist ab.

Robiquet fällt unmittelbar aus den wässrigen Abkochungen der Krähenaugen die Alkaloïde durch Kalkmilch; Wöhler mischt die zum Syrup abgedampften wässrigen Abkochungen derselben mit Kalkhydrat (2 Unzen CaO für jedes Pfund Nuc. vomicae); Merck versetzt die mit SO^3-haltigem Wasser bereiteten Abkochungen der Krähenaugen mit überschüssigem Kalkhydrat und Corriol fügt die Kalkmilch zur wässrigen Lösung des wässrig-weingeistigen Extracts. Pelletier und Caventou kochen das in Wasser aufgenommene Weingeistextract mit gebrannter Magnesia, ebenso Geiger und Liebig u. Pharm. bor. ed. VI.

Wittstock fällt dasselbe erst mit essigsaurem Bleioxyd und digerirt dann das Filtrat mit Magnesia usta.

Die so erhaltenen Niederschläge (Gemenge von Alkaloïden mit Ueberschuss von Kalk oder Talkerde) werden von der Mutterlauge getrennt, mit kaltem Wasser gewaschen und mit Weingeist von 0,806, 0,835 bis 0,850 spec. Gew. 2—3mal ausgekocht. Der Weingeist wird von den Auszügen abdestillirt, der Rückstand bis zum Syrup verdunstet und dieser stehen gelassen, bis er körnig geworden ist. Durch Waschen mit kaltem Weingeist von 0,88 spec. Gew. werden Brucin, Extractiv- und Farbstoffe entfernt, das hinterbleibende Strychnin wird in siedendem Alkohol gelöst und daraus durch langsames Erkalten krystallisiren gelassen (Pelletier und Caventou).

Corriol wäscht die gefärbten Alkaloïde mit kaltem Weingeist von 0,933 spec. Gew., welcher Farbstoffe und Brucin löst, Strychnin aber zurücklässt Merck löst das mit kaltem, schwachen Weingeist gewaschene rohe Strychnin in heissem, starken Weingeist, kocht die Lösung mit Thierkohle und erhält aus der heissfiltrirten Abkochung Krystalle von reinem Strychnin.

Wittstock kocht den Magnesia-Alkaloïd-Niederschlag mit Weingeist von 0,835 spec. Gew., destillirt von den heissfiltrirten Abkochungen den Weingeist ab, neutralisirt den Rückstand mit sehr verdünnter Salpetersäure, unter sorgfältigster Vermeidung jedes Ueberschusses dieser Säure und concentrirt im Wasserbade. Bei'm Erkalten krystallisirt salpetersaures Strychnin, während Brucin in der Mutterlauge bleibt. Jenes wird durch Umkrystallisiren gereinigt, in wässriger Lösung durch Ammoniak zersetzt und das ausgeschiedene Strychnin aus Weingeist umkrystallisirt.

Nach der hannövr. Pharm. (1861) werden die gepulverten oder zerquetschten Nuces vomicae wiederholt mit durch SO^3 angesäuertem Wasser ausgekocht, die Flüssigkeiten zur Syrupsdicke verdampft und mit Kalkhydrat vermischt (auf 16 Unzen Nuc. vom. mit etwa 2 Unzen CaO). Der Niederschlag, welcher Strychnin und Brucin enthält, wird getrocknet und mit Alkohol ausgekocht. Bei'm Abdestilliren krystallisirt zuerst das Strychnin und in der Mutterlauge bleibt Brucin nebst Strychnin.

Durch Neutralisation mit sehr verdünnter Salpetersäure und Auskrystallisiren des salpetersauren Strychnins werden die

beiden Basen getrennt, indem das Brucinsalz erst später aus der Mutterlauge anschiesst. Das noch gefärbte salpetersaure Strychnin wird durch Thierkohle entfärbt, daraus durch Ammoniak das Strychnin abgeschieden und durch Auflösen in Alkohol und langsames Verdunsten in grösseren Krystallen erhalten. Pelletier und Caventou erhielten aus 6 Pfund Krähenaugen 172 Gran Strychnin und 80 Gran Brucin; Peters gewann aus 12 Pfund derselben 6½ Drachmen brucinfreies Strychnin; Merck aus 100 Pfund (à 16 Unzen) derselben 10 Unzen Strychnin und 2 Unzen Brucin; Wittstock aus 16 Unzen derselben 40 Gran salpetersaures Strychnin und 50 Gran salpetersaures Brucin.

Eigenschaften des Strychnins. Es krystallisirt in luftbeständigen, farblosen Prismen des rhombischen Systems, ist geruchlos und von lange anhaltendem, höchst bitteren, widerlichen Geschmack. Strychnin und seine Salze sind im höchsten Grade giftig. Es reagirt deutlich alkalisch. Löst sich in 6667 Theilen kalten und 2500 Theilen siedenden Wasser. Die wässrige Lösung zeigt noch bei Gehalt von $^1/_{670000}$ Strychnin einen deutlich bitteren Geschmack (Merck). Kalter Weingeist von 0,820 löst nur Spuren, absoluter Alkohol fast gar nichts davon. Es löst sich in 20 Theilen Weingeist von 0,889 spec. Gew. Aether löst kleine Mengen des frischgefällten Strychnins auf, ebenso ätherische Oele und Amylalkohol; seine Löslichkeit in Chloroform siehe S. 747. In ätzenden alkalischen Laugen ist es unlöslich. Verdünnte Säuren lösen es leicht, indem sie damit Salze bilden. Strychnin schmilzt erst bei hoher Temperatur und beginnt dabei sich zu färben; in der Nähe von 300° C. wird es verkohlt.

Mit Kalihydrat erhitzt, gibt es als Destillat Chinolin (s. S. 341).

In concentrirter Salpetersäure löst sich das Strychnin farblos auf; bei'm Erhitzen färbt sich die Lösung gelb (bei Brucingehalt würde sie sogleich geröthet). Ammoniak fällt das Strychnin aus dieser Lösung sogleich krystallinisch-pulvrig. Mit NO^5 erwärmt, dann mit SnCl vermischt, gibt es eine rothbraune Flüssigkeit.

Mischt man ein Körnchen Strychnin mit concentrirter Schwefelsäure auf einem weissen Porzellanschälchen mittelst eines Glasstabes, bringt ein Splitterchen sauren chromsauren Kalis hinzu und verreibt dieses rasch damit, so färbt sich die Mischung vorübergehend blau, violett, dann roth und zuletzt gelb (Otto).

Gegenwart von NO^5 vermindert die Empfindlichkeit dieser schönen Reaction. (Auch MnO^2, PbO^2 und rothes Blutlaugensalz rufen ähnliche Farbenreaction hervor, wenn sie mit Strychnin und HO,SO^3 zusammentreffen). Vergl. die ähnliche Reaction des Anilins S. 325.

Chlorwasser bringt in Strychninlösung nach einigen Minuten einen weissen Niederschlag hervor, löslich in Alkohol (Lepage).

Schwefelcyankalium bewirkt in Strychninsalzlösungen einen weissen krystall. Niederschlag aus farblosen, sternförmig gruppirten Nadeln bestehend $= C^{42}H^{22}N^2O^4,HC^2NS^2$.

Jodkalium fällt aus den Strychninsalzen das schwer lösliche jodwasserstoffsaure Strychnin. Aus weinsäurehaltiger Lösung fällen KO und Ammoniak das Strychnin.

Die **Strychninsalze** schmecken alle höchst bitter. Sie werden gefällt durch Gerbsäure, Pikrinsäure, $PtCl^2$, HgCl und die eben genannten Salze.

Salzsaures Strychnin $= C^{42}H^{22}N^2O^4,HCl + 3HO$ bildet farblose, verwitternde, neutrale Nadeln, leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Weingeist.

Salpetersaures Strychnin $= C^{42}H^{22}N^2O^4,HO,NO^5$ stellt geruchlose, farblose, glänzende Nadeln dar, löslich in 50 Theilen kalten und 2 Theilen siedenden Wasser, schwer in Weingeist, gar nicht löslich in Aether. Erhitzt wird es erst gelb und verpufft dann.

Essigsaures Strychnin $= C^{42}H^{22}N^2O^4,HO,C^4H^3O^3$ ist ein weisses, in Wasser leicht lösliches Pulver. Mit 1 Aequivalent Jodäthyl vereinigt sich das Strychnin und bildet das Jodid der Ammoniumbasis Aethylstrychnin; diese letztere ist stark alkalisch und leicht löslich.

Anwendung des Strychnins. Mit äusserster Vorsicht und in sehr kleinen Gaben, sowohl rein, als in Verbindung mit HCl, NO^5 oder Essigsäure. Bei seiner Aufbewahrung hat man darauf zu achten, dass keine Verwechselung mit anderen Arzneimitteln stattfinden könne. (Leider sind solche Verwechselungen, z. B. Strychnin statt Santonin schon vorgekommen.)

Prüfung. Sie ergibt sich aus dem bei den Eigenschaften des Strychnins Angegebenen.

Brucin.

Formel $= C^{46}H^{26}N^2O^8 + 10HO$ (Liebig); des bei 100° C. getrockneten $= C^{46}H^{26}N^2O^8$. Aequivalent des letzteren = 394.

Geschichtliches und Vorkommen s. S. 769.

Darstellung. Als Nebenprodukt bei der Strychningewinnung:

a) Aus den mit Talkerde gekochten und vom Strychninniederschlage abfiltrirten Flüssigkeiten der Auszüge der Nuc. vom. krystallisirt bei freier Verdunstung das Brucin (Pelletier und Caventou).

b) Die weingeistigen gefärbten Flüssigkeiten, welche bei'm Waschen des rohen Strychnins erhalten werden, enthalten das Brucin; man verdampft sie zum Syrup, neutralisirt sie kalt mit verdünnter SO^3, von welchem man dann einen kleinen Ueberschuss zusetzt. Nach mehrtägigem Stehen krystallisirt das schwefelsaure Brucin, welches man sammelt, in Wasser löst, durch Thierkohle entfärbt und mit Ammoniak zerlegt. Die Mutterlauge gibt bei'm Verdunsten noch Brucinkrystalle (Corriol).

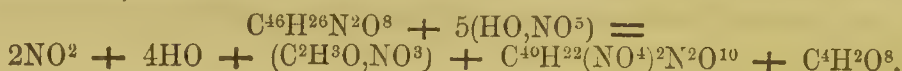
c) Man sättigt die Strychninmutterlaugen mit Essigsäure, entfärbt sie mit Thierkohle, fällt mit H^3N und kocht den Niederschlag so oft mit Wasser aus, als die Abkochungen noch Brucinkrystalle absetzen (Merck).

Eigenschaften. Das Brucinhydrat bildet farblos durchsichtige, geschoben vierseitige Prismen oder blumenkohlartig gehäufte, perlmutterglänzende Blättchen. Das Brucin schmilzt bei etwa 100° C. und erstarrt erkaltet wachsartig. Durch ein ätzendes Alkali aus einer seiner Salzlösungen gefällt, bildet es eine klebrige Masse, die unter der Flüssigkeit krystallinisch wird. Löst sich in 850 Theilen kalten und in 500 Theilen siedenden Wasser, leicht in schwächerem und in stärkerem Weingeist, nur sehr wenig in Aether. Doppeltkohlensaure Alkalien fällen aus weinsaurer Brucinlösung kein Brucin. Brucin und seine Salze schmecken stark und anhaltend bitter und wirken giftig.

Salzsaures Brucin = $C^{46}H^{26}N^2O^8,HCl$ bildet leicht lösliche Krystalle.

Salpetersaures Brucin = $C^{46}H^{26}N^2O^8,HO,NO^5 + 4HO$ bildet farblose, vierseitige Prismen, die sich bei gelinder Erwärmung und durch überschüssige Salpetersäure röthen; die Farbe wird auf Zusatz von Zinnchlorür in Violett umgeändert.

Mit Salpetersäure erwärmt, gibt das Brucin Dämpfe von NO^2,C^2O^4 und salpetrigsaurem Methyläther, während in der salpetersauren Lösung Kakothelin $C^{40}H^{22}(NO^4)^2N^2O^{10}$ (eine in gelben Blättchen krystallisirende schwache Basis) und Oxalsäure bleiben:



$$C^{46}H^{26}N^2O^8 + 5(HO,NO^5) =$$
$$2NO^2 + 4HO + (C^2H^3O,NO^3) + C^{40}H^{22}(NO^4)^2N^2O^{10} + C^4H^2O^8.$$

Igasuringruppe.

Formel, Geschichtliches und Vorkommen siehe S. 769.

Die hierher gehörigen Basen finden sich in den Mutterlaugen, aus denen Strychnin und Brucin durch Kalk abgeschieden worden sind. Vom Strychnin unterscheiden sie sich durch grössere Löslichkeit in Wasser und schwachem Weingeist; dem Brucin gleichen sie in ihrem Verhalten gegen NO^5, durch welche sie sämmtlich geröthet werden (SnCl verändert die Farbe auch in violett). Während Brucin 500 Theile siedendes Wasser zur Lösung bedarf, braucht das Igasurin von Desnoix hierzu nur 200 Theile desselben und krystallisirt bei'm Erkalten der Lösung mit Leichtigkeit. Aus weinsäurehaltiger Lösung wird es durch KO oder NaO,HO,C^2O^4 gefällt. Von den Igasurinen, welche Schützenberger aufgefunden hat, kennt man nicht viel mehr, als die oben mitgetheilten Formeln. Sie schmecken stark und anhaltend bitter und sind fast ebenso giftig wie das Strychnin.

Curarin.

Formel wahrscheinlich = $C^{20}H^{15}N$ (W. Preyer).

Geschichtliches und Vorkommen siehe S. 769.

Darstellung. Man fügt zum gepulverten Curare einige Tropfen concentrirter Sodalösung, kocht mit absolutem Alkohol aus, destillirt und nimmt den Rückstand in Wasser auf. Die Lösung wird von ausgeschiedenem Harz getrennt, mit HgCl gefällt, der gesammelte Niederschlag unter Wasser mit HS zerlegt und die Lösung der Base durch Wiederholung dieses Verfahrens gereinigt, bis eine farblose, salzsaure Lösung erhalten wird, die bei'm Verdunsten im Vacuum krystallisirt. Statt durch HgCl kann man auch die von Harz befreite Alkaloïdlösung mit einigen Tropfen NO^5 ansäuern und durch Phosphormolybdänsäure fällen, den gesammelten Niederschlag mit BaO,HO mengen, bei 100° C. eintrocknen, mit absolutem Alkohol auskochen und das Alkaloïd daraus durch Aether fällen. In Chloroform löst es sich farblos auf und die Lösung gibt bei'm Verdunsten farblose Krystalle von Curarin.

Eigenschaften. Hygroskopische, vierseitige, farblose Prismen, löslich in Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen, wenig löslich in Chloroform und Amylalkohol, unlöslich in C^2S^4 und Aether.

Bläut nur schwach das geröthete Lacmuspapier und bildet neutrale, krystallisirbare Salze mit NO^5,SO^3 und Essigsäure. Reine concentrirte Schwefelsäure färbt sich mit Curarin beständig blau und auf Zusatz von KO,Cr^2O^6 violett (beständiger als bei Strychnin). Concentrirte NO^5 ertheilt dem Curarin eine Purpurfarbe (W. Preyer).

Alkaloïde der Chinarinden.

In den Rinden verschiedener Arten der Gattung Cinchona L. (vergl. Bd. I. S. 355) finden sich folgende Alkaloïde:

I. **Chinin** = $C^{40}H^{24}N^2O^4$, entdeckt 1820 von Pelletier und Caventou.

Als Modificationen desselben kennt man:

1) gewöhnliches Chinin (Alphachinin), als kryst. Hydrat = $C^{40}H^{24}N^2O^4$,6HO (Liebig). Das amorphe Chinin findet sich als Bestandtheil des sog. Chinoïdins.

2) Betachinin = $C^{40}H^{24}N^2O^4$,4HO (van Heijningen 1849).

   Synonym sind: Chinidin von Henry und Delondre, Pasteur, de Vrij u. A. (nicht das Chinidin von Winkler, Leers u. O. Hesse), Cinchotin von Hlasiwetz, Chinotin Löwig's Grundriss der Chemie und Conchinin O. Hesse.

3) Gammachinin = $C^{40}H^{24}N^2O^4$,2HO (van Heijningen).

4) Chinicin von Pasteur (ein Umwandlungsprodukt des Chinins durch Säuren und Wärme).

5) Schützenberger's Chininhydrat oder Hydrochinin. Derselbe Chemiker fand auch ein Chinin, dessen Formel = $C^{42}H^{24}N^2O^4$ und stellte aus Chinin durch NO^5 ein farbloses kryst. Oxychinin = $C^{40}H^{24}N^2O^6$ dar.

II. **Cinchonin** = $C^{40}H^{24}N^2O^2$, von Gomes, Lauber und Pfaff zuerst beobachtet, doch erst 1820 von Pelletier und Caventou als Basis erkannt.

W. Schwabe's Betacinchonin ist nach O. Hesse reines Cinchonin; ebenso Erdmann's Huanokin, nach de Vrij's Ansicht.

Ein Umwandlungsprodukt des Cinchonins ist:

das Cinchonicin von Pasteur.

Wittstein's Cinchonidin erklärt de Vrij für ein durch Cinchonin verunreinigtes Cinchonidin Pasteur's.

III. **Chinidin** (entdeckt 1847 von L. Winckler) = $C^{36}H^{22}N^{2}O^{2}$ (Leers 1851), nach O. Hesse (1865) = $C^{40}H^{24}N^{2}O^{2}$, also isomer mit Cinchonin; von vielen Chemikern z. B. von Pasteur mit Unrecht Cinchonidin genannt. Das Chinidin ist ein natürlicher Bestandtheil mancher Chinarinden, so der China de Bogota und begleitet nach O. Hesse auch das Chinin in der China Calisaya.

IV. **Aricin** (Cusconin, Cinchovatin) = $C^{46}H^{24}N^{2}O^{8}$ (Pelletier, Manzoni, Winckler).

V. **Paricin** (Winckler) = $C^{46}H^{26}N^{2}O^{6} + HO$ (Weidenbusch).

VI. **Pitoyin**, 1835 von Peretti in China Pitoya gefunden.

Diesen Cinchonaalkaloïden reiht sich an:

VII. **Aribin** = $C^{46}H^{20}N^{4}$, in der Rinde der Arariba rubra, eines den Cinchonen verwandten brasilianischen Baumes, 1861 von R. Rieth entdeckt. Das erste Beispiel eines kryst. sauerstofffreien Pflanzenalkaloïds.

Die Säuren, Farbstoffe und Bitterstoffe der Chinarinden wurden schon S. 645 betrachtet.

Bei allen Cinchonen enthalten die Rinden der jüngeren Aeste vorzugsweise Cinchonin, die Rinden der älteren Aeste und des Stammes hauptsächlich Chinin (Stoltze, Weddell).

Julius Bidtel analysirte unzweifelhaft ächte Rinden der Cinchona lancifolia Mutis (C. angustifolia Ruiz), welche aus Ruiz' Sammlung stammten und ihm durch Klotsch aus dem königl. Herbarium zu Berlin zur Untersuchung übergeben worden waren.

Er fand in den bei 100° C. getrockneten Rinden:

	Chinin.		Cinchonin.	
in der Rinde des Stammes .	2,72	und	0,313	Proc.
in der Rinde dickerer Zweige	1,33	„	2,73	„
in der Rinde dünnerer Zweige	1,03	„	1,89	„

(Journ. f. pract. Chem. 1854, LXI. 257.)

Nach den Analysen von Pelletier und Caventou, Varenton, Flashof, Stratingh, Henry, Arnaud, Wittstock, Thiel, Winckler und Hermann enthält die **Königschinarinde** 0,9 bis 2,8 Procent Chinin und 0,08 bis 0,25 Procent Cinchonin;

China regia plana enthält nach Dronke, Michaelis, Reichardt und von Santen 2,0 bis 3,7 Procent Chinin und 0,26 bis 0,53 Procent Cinchonin. Delondre und Bouchardat erhielten daraus 3,0 bis 3,2 Procent schwefelsaures Chinin und 0,6 bis 0,8 Procent schwefelsaures Cinchonin.

China regia convoluta enthält nach Dronke, Reichardt u. A. 0,12 bis 2,0 Procent Chinin und 0,33 bis 0,94 Procent Cinchonin. Delondre und Bouchardat erhielten daraus 1,5 bis 2,0 Procent schwefelsaures Chinin und 0,8 bis 1,0 Procent schwefelsaures Cinchonin.

Cort. radicis Cinchonae calisayae gab nach Denselben 0,8 Proc. Chinin.

China rubra gibt nach Pelletier, Caventou, Michaelis, Henry, Duflos, von Santen, Winckler und Reichardt 0,08 bis 2,3 Procent Chinin und 0,39 bis 2,4 Procent Cinchonin. Henry und Delondre erhielten aus lebhaft rother Stammesrinde von China de Quito rubra 2,0 bis 2,5 Procent schwefelsaures Chinin und 1,0 bis 1,2 Procent schwefelsaures Cinchonin.

China Huanuco enthält nach Badollier, Chevallier, Duflos, Henry, von Santen, Stratingh und Varenton 0 bis 1,3 Procent Chinin und 0,64 bis 3,4 Procent Cinchonin.

Alte starke Röhren derselben gaben 0,36 bis 1,27 Proc. Chinin und 0,98 bis 1,34 Proc. Cinchonin.

Junge schwache Röhren derselben lieferten 0,42 bis 0,85 Procent Chinin und 0,64 bis2,24 Procent Cinchonin (Michaelis, Reichardt).

China flava fibrosa gab 0,705 Procent Chinin und 0,245 Procent Cinchonin (Reichardt, die chem. Bestandtheile der Chinarinden, 1855).

Pharm. bor. ed. VII. verlangt in der offic. Cort. Chinae calisayae wenigstens 3,5 Procent Chinaalkaloïde.

Ueber de Vrij's Bestimmungsmethoden des Gehalts der Chinarinden an Alkaloïden siehe Archiv der Pharmacie October- und Novemberheft 1865 S. 141.

Chinin.

·Chinium. Chininum. Quininum. Quinina. Quinine.

Formel = $C^{40}H^{24}N^2O^4$ (bei 100° C. getrocknetes Chinin). Aequiv. = 324. Diese Formel ist von Regnault und Strecker eingeführt worden, anstatt der früheren Liebig'schen Formel $C^{20}H^{12}NO^2$ (Aeq. = 162), nach welcher das officinelle schwefelsaure Chinin als basisches Salz $2C^{20}H^{12}NO^2,HO,SO^3$ angesehen werden musste, während nach Strecker dasselbe ein neutrales Salz ist, mit der Formel $C^{40}H^{24}N^2O^4,HO,SO^3$. Das einzige krystallisirbare Salz, welches das Chinin mit Salpetersäure liefert, ist $C^{40}H^{24}N^2O^4,HO,NO^5 + 2HO$, aber die Platinverbindung = $C^{40}H^{24}H^2O^4 + 2(HCl,PtCl^2)$.

Geschichtliches und Vorkommen. Siehe S. 775. Am reichlichsten in der Königschinarinde (China Calisaya).

Darstellung. Gröblich gepulverte beste Königschinarinde wird mit salzsäurehaltigem Wasser vollkommen ausgezogen, die klaren Auszüge werden concentrirt und mit einem geringen Ueberschusse von Kalkmilch vermischt. Der erhaltene Niederschlag wird gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und 2—3mal mit 75procentigem Weingeist ausgekocht. Von den heiss filtrirten Auszügen werden ²/₃ des Weingeist abdestillirt. Nach dem Erkalten des Retortenrückstandes findet man das Cinchonin auskrystallisirt, während das Chinin gelöst geblieben ist. Das auf einem Filter gesammelte Cinchonin wäscht man mit kaltem 60procentigen Weingeist aus. Von den Waschflüssigkeiten und der Mutterlauge destillirt man den Weingeist völlig ab, vermischt mit Wasser und lässt erkalten, wo sich Chinin meist noch gelblich gefärbt abscheidet. Man löst es in etwas überschüssiger

verdünnter Schwefelsäure, digerirt die Lösung mit gereinigter Thierkohle und fällt aus dem Filtrate das Chinin durch Ammoniak. Will man es krystallisirt haben, so löst man es in absolutem Alkohol und überlässt die Lösung der freien Verdunstung (Pelletier); auch aus einer heiss bereiteten, wässrig-ammoniakalischen Lösung krystallisirt (nach Liebig) das Chinin in feinen, seideglänzenden Nadeln.

Anstatt verdünnter Salzsäure wendet man auch mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser zum Ausziehen der Rinden an, fällt aber dann nicht mit Kalk, sondern mit kohlensaurem Natron, oder mit Natronlauge, Ammoniak, oder Magnesia usta.

Oder man entzieht den Rinden vorher die färbenden (sauren) Bestandtheile und die bittere Chinovasäure nach Guilbert durch ammoniakhaltiges Wasser, nach Stoltze durch Kalkwasser, nach Badollier und Cassola durch sehr verdünnte Kalilauge oder wässriges kohlensaures Alkali und behandelt die Rinden nun erst mit HCl- oder SO^3-haltigem Wasser. Da ammoniakalisches Wasser Chinin löst, so ist Verlust bei Anwendung dieser letzteren Methoden unvermeidlich.

Nach Clark wird der saure Auszug der Rinden durch einen kleinen Ueberschuss von NaO,CO^2 oder H^4NO,CO^2 gefällt und die Mischung mit Talgsäure gekocht, welche die Chinaalkaloïde nach und nach in sich aufnimmt. Nach dem Erkalten wird die Talgsäurescheibe abgehoben, erst mit Wasser, dann mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, welche die Alkaloïde aufnimmt. Vorsichtig neutralisirt, lässt der schwefelsaure Auszug gefärbtes Alkaloïd fallen und aus der Mutterlauge krystallisirt bei'm Erkalten reines schwefelsaures Chinin.

Zur Trennung des Cinchonins vom Chinin dient ausser der angegebenen Krystallisation des ersteren auch die genaue Neutralisation der Alkaloïde mit verdünnter Schwefelsäure: dann krystallisirt zuerst schwefelsaures Chinin und aus dessen Mutterlaugen später das schwefelsaure Cinchonin.

Da Chinin leicht löslich ist in Aether, Chloroform (Rabourdin), Benzol und Terpenthinöl (Herring), während Cinchonin darin sich nicht löst, so kann jenes von diesem durch die genannten Lösungsmittel getrennt werden. Verdünnte Schwefelsäure entzieht den letzteren bei'm Schütteln das Chinin.

Erklärung. Chinin und Cinchonin sind in den Chinarinden als in Wasser schwer lösliche chinagerbsaure Salze vorhanden, aus denen durch Behandlung mit HCl- oder SO^3-haltigem Wasser leicht lösliche Alkaloïdsalze entstehen; Aetzkalk fällt die reinen Alkaloïde, aber zugleich auch die mitgelöste Chinagerbsäure und das Chinaroth als Kalkverbindungen. Siedender Weingeist entzieht dem Niederschlag beide Alkaloïde, die dann, wie angegeben von einander getrennt werden.

Eigenschaften des Chinins. Aus Alkohol krystallisirt, bildet es feine, seideglänzende, büschelig vereinigte Nadeln. Aus wässrigem schwefelsauren Chinin durch Ammoniak gefällt, erscheint es als weisser, käsiger, mit der Flüssigkeit erhitzt, zusammenbackender Niederschlag, der bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet nach Liebig $= C^{40}H^{24}N^2O^4 + 6HO$ ist und bei 100° C. 14,3 Proc. Wasser ($= 6HO$) verliert. Wird das Chinin aus seiner Lösung in Salzsäure mit H^3N gefällt, so enthält der amorphe Niederschlag anfänglich kein chemisch gebundenes Wasser, nimmt aber bei Gegenwart von freiem H^3N bald Wasser auf und wird krystallinisch (4seitige Prismen, von Domen begrenzt). O. Hesse. Bei'm Verdunsten seiner Lösung bleibt das Chinin gewöhnlich als durchscheinende, harzartige Masse zurück, die zerrieben ein weisses Pulver gibt. Das wasserfreie Chinin schmilzt nach O. Hesse bei 176°,8 C. zu farblosem Oel, das rasch erkaltet zu durchscheinendem Harz erstarrt, im Vacuum langsam erkaltet aber krystallinisch wird. Das Hydrat schmilzt schon bei 57° C. Vorsichtig über seinem Schmelzpunkt erhitzt, sublimirt ein kleiner Theil unzersetzt, bei rascher Erhitzung wird es zersetzt, unter Bildung verbrennlicher, alkalischer Dämpfe von Chinolin (vergl. S. 341) und schwer, aber vollständig verbrennender Kohle. Das Chinin ist unveränderlich an der Luft, geruchlos und von starkem, eigenthümlich bitteren Geschmack. Löst sich in 400 Theilen kalten und 250 Theilen siedendem Wasser, in 2 Theilen siedenden 90grädigen Weingeist und nach O. Hesse in seinem gleichen Gewicht Aether von 10° C. und 0,7305 spec. Gew. zu alkalisch reagirenden, farblosen Flüssigkeiten.

Ammoniakflüssigkeit löst nicht unbedeutende Mengen von Chinin, nach Calvert lösen auch Kalkwasser und wässriges Chlorkalium etwas Chinin

In verdünnter Schwefelsäure ist es leicht zu farbloser, bläulich schillernder (fluorescirender) Flüssigkeit löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es bei gewöhnlicher Temperatur ohne Färbung,

bei'm Erhitzen unter rother Färbung und darauf folgender Schwärzung. Salzsaures Chinin (ebenso salzsaures Chinidin und salzsaures Cinchonin) entwickelt, auf Platinblech erhitzt, purpurrothe Dämpfe. Concentrirte Salpetersäure löst Chinin farblos auf.

Versetzt man eine wässrige Lösung des schwefelsauren Chinins mit Chlorwasser und nach tüchtigem, minutenlangen Schütteln mit Ammoniak, so färbt sich das Gemisch smaragdgrün. Brandes und Leber nannten das grüne Produkt Thalleiochin. Wird dem chlorhaltigen Gemisch erst gelbes oder rothes Blutlaugensalz und nun Ammoniak zugefügt, so nimmt es eine schön rothe Färbung an.

Uebergiesst man eine Probe Chinin mit einigen Tropfen eines Gemisches aus 180 Theilen Essigsäure, 60 Theilen Alkohol und 6 Theilen verdünnter Schwefelsäure, dann mit einem Tropfen Jodtinctur, so entstehen Kryställchen von schwefelsaurem Jodchinin, die im reflectirten Lichte cantharidengrün erscheinen und gleich dem Turmalin das Licht polarisiren (Herapath).

Die Verbindungen des Chinins mit Säuren, die Chininsalze, schmecken sehr bitter und werden aus ihrer wässrigen Lösung gefällt: braun durch Jodtinctur, gelb durch $PtCl^2$ und $AuCl^3$, weiss durch AgO,NO^5, durch HgO,NO^5, durch reine, so wie durch einfach- und doppelt-kohlensaure Alkalien (unlöslich im Ueberschuss), durch Gerbsäure, Oxalsäure und Weinsäure. Das Chinin vereinigt sich mit Jodäthyl C^4H^5J zu Aethylchininjodid $C^{44}H^{29}N^2O^4J$, welches durch Kali nicht zersetzt wird; Silberoxyd scheidet aber daraus das stark alkalische, leicht lösliche Aethylchinin ab. Deshalb erklärt man das Chinin für eine tertiäre Diaminbasis.

Anwendung des Chinins. Wenig für sich, aber sehr häufig in Form von Salz innerlich; theils in Auflösungen, theils in Pulverform.

Prüfung. Es muss farblos sein, auf Platinblech erhitzt völlig verbrennen, farblos löslich in concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure; leicht löslich in verdünnter SO^3 zu bläulich schillernder Flüssigkeit, die durch Ammoniak käsig gefällt wird; der Niederschlag muss in überschüssigem Ammoniak, sowie bei'm Schütteln mit Aether sich völlig lösen (vergl. bei schwefels. Chinin). Auch die Chlorwasserprobe ist anzustellen.

Unter den Chininsalzen ist vor allen das schwefelsaure Chinin das wichtigste; die hannövrische Pharmacopöe

(1861) hat auch das salzsaure und das valeriansaure Chinin aufgenommen. (Ueber das letztere siehe S. 250).

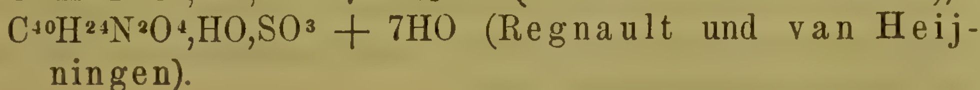
Schwefelsaures Chinin.

Chinium sulfuricum. Chininum sulfuricum. Neutrales oder normales schwefelsaures Chinin. Chinium subsulfuricum. Basisch schwefelsaures Chinin. Sulfas chinicus. Sulfate de Quinine. Chininsulfat.

Formel des bei 8° bis 15° C. getrockneten (lufttrockenen, unverwitterten) Salzes =


$C^{40}H^{24}N^{2}O^{4},HO,SO^{3} + 8HO$ (Robiquet),

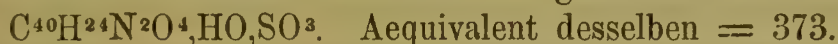

$C^{40}H^{24}N^{2}O^{4},HO,SO^{3} + 7\frac{1}{2}HO$ (J. Jobst und O. Hesse),


$C^{40}H^{24}N^{2}O^{4},HO,SO^{3} + 7HO$ (Regnault und van Heijningen).

Formel des an trockener Luft verwitterten Salzes =


$C^{40}H^{24}N^{2}O^{4},HO,SO^{3} + 2HO$ (Robiquet und Strecker).

Formel des bei 110° bis 120° C. getrockneten Salzes =


$C^{40}H^{24}N^{2}O^{4},HO,SO^{3}$. Aequivalent desselben = 373.

Nach Jobst und Hesse verliert das 7½fach gewässerte schwefelsaure Chinin bei 120° C. getrocknet 15,32 Proc. Wasser.

Die hannövr. Pharm. (1861) verlangt ein Salz, dessen Formel = $C^{40}H^{24}N^{2}O^{4},HO,SO^{3} + 6HO$ sein solle, welches bei'm Austrocknen im Wasserbade nicht mehr als 14 Procente Wasser (= 6HO) verlieren dürfe.

Darstellung. Die weingeistige Lösung des rohen Chinins (dessen Gewinnung s. S. 777) wird, nach Verdünnung mit gleichviel Wasser, mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt, darauf der Weingeist abdestillirt, die rückständige Lösung mit gereinigter Thierkohle digerirt, dann siedend filtrirt. Bei'm Erkalten krystallisirt das schwefelsaure Chinin; dasselbe wird gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Aus den Mutterlaugen fällt man durch Ammoniak oder kohlensaures Natron die noch gelösten, unreinen Alkaloïde und bringt das braune, harzartige Gemenge als Chinoïdin (siehe dieses) in den Handel.

Eigenschaften. Das schwefelsaure Chinin krystallisirt in langen, glänzenden Prismen; gewöhnlich erhält man es aus den Fabriken als eine aus sehr feinen, kurzen Nadeln, bestehende leichte, lockere, weisse Krystallmasse, geruchlos, von sehr bitterem Geschmack. Verwittert leicht an der Luft und wird dadurch unscheinbar und mattweiss. Auf 100° C. erhitzt, leuchtet es bei'm Reiben im Dunkeln; bei gesteigerter Hitze schmilzt es wie Wachs, färbt sich dann schön roth und verkohlt zuletzt. Die hinterbleibende Kohle verbrennt an der Luft schwierig, aber zuletzt vollständig.

Nach Baup löst es sich in 740 Theilen Wasser bei 13° C. und in 30 Theilen siedendem Wasser.

Nach Kerner in 738 bis 770, im Mittel in 750 Theilen Wasser bei 15° C.

Nach J. Jobst und O. Hesse löst sich bei 6° bis 9° C. 1 Theil krystallwasserfreies schwefelsaures Chinin = $C^{40}H^{24}N^{2}O^{4}$, HO,SO^{3} in 788 bis 793 Theilen Wasser und in 100 bis 115 Theilen Weingeist von 0,852 spec. Gew.

In Aether löst sich das Salz nur in geringer Menge.

Prüfung auf Verunreinigungen. Bei'm Verbrennen des schwefelsauren Chinins auf Platinblech hinterbleiben etwa beigemengter Gyps, kohlensaurer Kalk, vorhandene Magnesia, Borsäure etc.; die drei erstgenannten bleiben auch bei Auflösung in kaltem absoluten Alkohol, dem man einige Tropfen concentrirter SO^{3} zufügte, zurück, ebenso wie Stärkemehl, Mannit und Milchzucker. Gewöhnlicher Zucker, als leicht löslich in kaltem Wasser würde sich schon durch süssen Geschmack des kalt bereiteten wässrigen Auszugs verrathen und sich durch Trommer's Probe darin erkennen lassen.

Stearin und Stearinsäure bleiben bei Auflösung des Chininsulfats in verdünnter SO^{3} ungelöst. Salicingehalt würde durch Röthung der Probe bei'm Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure erkannt werden, so wie aus seinen Spaltungsprodukten bei'm Kochen mit verdünnter Schwefelsäure.

Beimengungen von Cinchonin, Betachinin und Chinidin erkennt man nach Liebig und Conrad Zimmer an der unvollständigen Lösung der durch Ammoniak in Freiheit gesetzten Alkaloïde in Aether, der hierzu nicht absolut, sondern etwas weingeisthaltig sein muss.

Zimmer empfiehlt hierzu 6 Gran schwefelsaures Chinin, 6 Tropfen offic. Liq. Ammon. caust. und 60 Tropfen officinellen Aether.

Liebig schreibt vor 3 Gran schwefelsaures Chinin, 80 Gran Aether von 0,725 bis 0,728, 10 Tropfen höchst rectificirten Weingeist und 3 bis 4 Tropfen verdünnte Schwefelsäure, in der Probirröhre zu mischen, dann 20 Tropfen Aetzammoniakflüssigkeit von 0,960 zuzufügen, tüchtig durchzuschütteln und verstopft einige Minuten stehen zu lassen. War das Chininsalz rein, so haben sich 2 klare Flüssigkeitsschichten gebildet; vorhandenes Cinchonin, Betachinin und Chinidin bleiben ungelöst und bilden an der Gränze beider Schichten eine trübe Zone. Wenn Aether von 0,735 bis 0,745 genommen wird, so kann der Zusatz von Weingeist wegbleiben, für welchen man ebensoviel Aether noch hinzufügt. Die Probe wird bei 15° bis 20° C. angestellt.

Die hannövr. Pharmacopöe (1861) gibt für diese Probe die Verhältnisse:

10 Gran Chin. sulfur., 15 Tropfen Aq. dest., 10 Tropfen Acid. sulf. dilut., 60 Tropfen Aether von 0,73 bis 0,74 spec. Gew. und 20 Tropfen Liq. Ammon. caustic. War das Chininsalz rein, so hat sich Alles gelöst und erst nach längerer Zeit erstarrt die Aetherschicht. Bezüglich des Betachinins wird die Probe genauer, wenn man Aether anwendet, der zuvor mit dieser Basis gesättigt worden ist.

Nach C. Kerner (Zeitschr. für anal. Chem. 1862, 158) macerirt man 2 bis 4 Gramme des verdächtigen Chininsulfats mit 20 bis 40 Grammen destillirten Wasser bei etwa 15° C. in einem verkorkten Glase ½ Stunde lang unter öfterem Durchschütteln, filtrirt die entstandene Lösung vom Ungelösten ab und mischt 5 Cubiccentimeter des Filtrats mit 7 CC. Aetzammoniakflüssigkeit von 0,960 spec. Gew. vorsichtig. Die dadurch anfangs getrübte Flüssigkeit muss alsbald wieder völlig wasserklar werden; bleiben weisse Flocken ungelöst, so bestehen diese aus beigemengtem Cinchonin oder Betachinin oder Chinidin. Kleine Mengen Cinchonins lösen sich zwar im Ammoniak, scheiden sich aber nach ½ stündigem Stehen im Verschlossenen flockig wieder ab.

Stoddart's Prüfungsmethode des schwefelsanren Chinins, sowie die von Palm und Mann siehe im October- uud November-Heft des Archivs der Pharm. 1865 S. 143—145.

Saures schwefelsaures Chinin = $C^{10}H^{24}N^{2}O^{4},2(HO,SO^{3}) + 14HO$ bildet farblose rhombische Tafeln, löslich in 11 Theilen Wasser bei 12° C. zu farbloser, sauer reagirender Flüssigkeit, welche blauen Schiller zeigt.

Salzsaures Chinin.

Chinium (Chininum) hydrochloratum seu muriaticum.

Formel = $C^{40}H^{24}N^{2}O^{4},HCl + 4HO$. (Otto Hesse).

Wird durch Wechselzersetzung von Chlorbaryumlösung mit schwefelsaurem Chinin bereitet. Die hannövr. Pharmacopöe lässt 4½ Drachmen Chlorbaryum in 20 Unzen siedenden destillirten Wasser lösen, allmälig 2 Unzen schwefelsaures Chinin hinzufügen und ¼ Stunde im Dampfbade unter fortwährendem Umrühren erhitzen. Aus der heiss filtrirten Flüssigkeit müssen etwaige Reste von gelöstem Barytsalz durch eine heissgesättigte wässrige Lösung von Chininsulfat entfernt werden. Die filtrirten Flüssigkeiten werden im Wasserbade bei etwa 40° C. concentrirt und zur Krystallisation gebracht.

Das salzsaure Chinin bildet glänzende, farblose Nadeln von sehr bitterem Geschmack. Bei 10° C. löst sich 1 Theil wasserfreies Salz in 39,4 Theilen Wasser (O. Hesse). Diese Lösung darf weder durch verdünnte SO^3, noch durch BaCl getrübt werden.

Betachinin (van Heijningen).

Syn.: Chinidin von Henry und Delondre etc. (nicht Winkler's und Leer's), siehe S. 775.

Formel = $C^{40}H^{24}N^{2}O^{4},4HO$ (lufttrockenes); die des bei 100° bis 130° C. getrockneten = $C^{40}H^{24}N^{2}O^{4}$. Aequivalent des letzteren = 324.

Entdeckt 1833 von Henry und Delondre, die aber später dasselbe auf Grund seiner gleichen Zusammensetzung für Chinin oder Chininhydrat hielten. Erst van Heijningen 1849 stellte die Eigenthümlichkeit desselben fest.

Vorkommen. Im käuflichen Chinoïdin, begleitet von amorphem Chinin, von Cinchonin und harzigen Farbstoff.

Abscheidung nach van Heijningen. Das Chinoïdin wird in möglichst wenigem Aether gelöst und die vom braunschwarzen Rückstande abfiltrirte braungelbe Lösung mit Thierkohle behandelt. Oder der Aether wird abdestillirt, der Rückstand in verdünnter SO^3 gelöst und die Lösung mit Thierkohle digerirt, das Filtrat mit H^3N gefällt und der gewaschene Niederschlag in Aether gelöst. Die ätherische Lösung wird mit $^1/_{10}$ Volumen 90 procentigen Weingeist vermischt und langsam verdunsten gelassen; die dabei entstandenen Krystalle von Betachinin werden mit kaltem Weingeist gewaschen und getrocknet.

Die Mutterlauge, mit verdünnter SO^3 neutralisirt, gibt anfangs Krystalle von schwefelsaurem Betachinin, dann solche von schwefelsaurem Chinin.

Nach Delffs entzieht man dem frisch gefällten Chinoïdin durch Digestion mit überschüssigem concentrirten Ammoniak das anhängende färbende Harz, wäscht mit Wasser, löst in Weingeist, behandelt mit Thierkohle, filtrirt, theilt das Filtrat in 2 Theile, neutralisirt den einen mit SO^3, fügt den anderen hinzu und lässt verdunsten, wo schwefelsaures Betachinin in zarten Nadeln anschiesst, durch Umkrystallisiren aus Wasser zu reinigen.

Eigenschaften. Grosse wasserhelle klinorhombische Säulen, die an der Luft, ohne zu zerfallen, undurchsichtig und weiss werden. Schmilzt bei 160° C. und erstarrt abgekühlt harzig. Nicht sublimirbar. Löst sich in 1500 Theilen kalten und in 750 Theilen siedenden Wasser, in 45 Theilen kalten, in 3,7 Theilen heissen absoluten Alkohol und in 90 Theilen kalten Aether; aus den warmen Lösungen krystallisirt ein Theil desselben wieder aus. Rechtsdrehend, [α] j = 250°,75 (Pasteur, Herapath); nach Bouchardat und Boudet ist Henry's und Delondre's Chinidin linksdrehend, ähnlich wie Chinin. Für das letztere ist [α] j = 287°,16 bei 24° C. und in schwefelsaurer Lösung (de Vrij und Alluard). Mit Chlorwasser und H^3N wird es grün, wie Chinin.

Schwefelsaures Betachinin = $C^{40}H^{24}N^2O^4,HO,SO^3 + 6HO$. Gleicht dem schwefelsauren Chinin, ist aber wolliger als dieses. Löst sich bei 10° C. in 350 Theilen Wasser und in 32 Theilen absoluten Alkohol. Schillert blau in saurer Lösung, wie Chininsulfat.

Salzsaures Betachinin = $C^{40}H^{24}N^2O^4,HCl + 2HO$, bildet farblose Krystalle, schwerer löslich als das schwefelsaure Chinin.

Jodwasserstoffsaures Betachinin (neutrales) bildet harte, weisse Kryställchen, erst in 1250 Theilen Wasser bei 15° C. löslich (de Vrij).

Oxalsaures Betachinin ist krystallisirbar und leicht löslich in Wasser.

Das Betachinin und seine Salze werden wie Chinin und Chininsalze gegen intermittirende Fieber angewendet. Nach Howard findet sich das Betachinin in Varietäten der Cinchona condaminea, nach de Vrij besonders in Var. pitayensis. Die Wurzelrinde von Cinchona Calisaya hält ebenfalls Betachinin neben wenig Chinin.

Gammachinin (van Heijningen, 1849).

Formel des lufttrocknen Hydrates = $C^{40}H^{24}N^2O^4,2HO$; des bei 130° C. getrockneten Alkaloïds = $C^{40}H^{24}N^2O^4$.

Fällt man aus einer verdünnten Lösung des schwefelsauren Chinins durch überschüssiges Ammoniak das Chinin, wäscht es gut aus und lässt es unter öfterem Befeuchten mit Wasser an der Luft liegen, so verwandelt sich der anfangs amorphe Niederschlag in Krystalle, welche aus Gammachinin bestehen. Sie sind auch aus Alkohol krystallisirbar. Das schwefelsaure Gammachinin = $C^{40}H^{24}N^2O^4,HO,SO^3 + 2HO$ ist ebenfalls krystallisirbar.

Amorphes Chininhydrat oder Hydrochinin (Schützenberger).

Bildet sich, wenn in einer sauren schwefelsauren Chininlösung durch Zink Wasserstoffgas entwickelt und nach einiger Zeit durch überschüssiges Ammoniak das Chinin wieder gefällt wird. Bei 120° C. getrocknet = $C^{40}H^{24}N^2O^4,4HO$, bei 150° C. = $C^{40}H^{24}N^2O^4,2HO$. Das letztere erweicht schon bei 35° C. und schmilzt bei 100° C. vollkommen, schmeckt ebenso bitter wie Chinin und wird wie dieses durch Chlorwasser und H^3N grün.

Schützenberger's Chinin = $C^{42}H^{24}N^2O^4$ kryst. in langen Nadeln.

Pasteur's Chinicin, isomer mit Chinin, entsteht, wenn schwefelsaures Chinin mit etwas Wasser und Schwefelsäure erhitzt wird (etwa 3 — 4 Stunden lang auf 120° bis 130° C.) Aus seinen Salzen gefällt, erscheint das Chinicin in Gestalt eines flüssigen Harzes, unlöslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol. Es ist schwach rechtsdrehend, während Chinin, woraus es entstand linksdrehend ist.

Chinoïdin (Chinoïdinum, Chinioïdeum).

Ein Gemenge von umgewandelten Chinaalkaloiden, namentlich von amorphem Chinin und Betachinin mit Chinin, Cinchonin und harzigen Farbstoffen, aus den Mutterlaugen von der Chinindarstellung durch H^3N oder NaO,CO^2 gefällt (vergl. bei Chinin).

Es stellt eine trockne, braune, harzartig glänzende, zerbrechliche, zu gelbbraunem, sehr bitter schmeckenden Pulver zerreibliche Masse dar, kaum löslich in Wasser, nur theilweise in Aether, aber leicht und vollständig löslich in starkem Weingeist und in angesäuertem Wasser. (Beigemengtes Asphalt oder Colophonium würden dabei hinterbleiben). Seine alkoholische Lösung reagirt alkalisch. Beim Glühen völlig verbrennlich; Beimengungen wie KO,SO^3 — NaO,SO^3 — CaO und MgO würden dabei hinterbleiben. Der Glührückstand ist in NO^5 zu lösen und die Lösung mit HS auf Metalle zu prüfen.

Das Chinoïdin wird als fieberwidriges Mittel angewendet.

Cinchonin.

Cinchonium. Cinchoninum. Cinchonia. Cinchonine.

Formel = $C^{40}H^{24}N^2O^2$ (Regnault und Hlasiwetz). Aequivalent = 308.

Geschichtliches siehe S. 775.

Vorkommen. Am reichlichsten in der Huanuco-Chinarinde; vergl. S. 777.

Darstellung. Die gepulverte graue oder braune Chinarinde wird mehremale mit salzsaurem Wasser extrahirt, der in den klar filtrirten, vereinigten und durch Abdampfen concentrirten Auszügen durch Kalkmilch erzeugte Niederschlag mit 90procentigem Weingeist ausgekocht und die Abkochung heiss filtrirt. Bei'm Erkalten scheidet sich daraus ein Theil des Cinchonins in Krystallen aus; eine weitere Krystallisation desselben erhält man aus der durch Abdestilliren des Weingeists concentrirten Flüssigkeit. In den Mutterlaugen bleibt das Chinin. Durch Auflösen in 90grädigem Weingeist, Behandlung der Lösung mit Thierkohle und Krystallisation aus der heiss filtrirten Lösung wird das Cinchonin gereinigt. (Vergl. auch die Chinindarstellung auf S. 777).

Eigenschaften. Das Cinchonin erscheint in ansehnlichen, wasserfreien, wasserhell durchsichtigen, starklichtbrechenden, glänzenden rhombischen Prismen, ohne Geruch, anfangs fast ohne Geschmack und erst nach einiger Zeit bitterschmeckend. Bei vorsichtiger Erhitzung sublimirt es fast vollständig in weissen Nadeln, die sich an den kälteren Stellen des Sublimirapparats in sehr lockeren Flocken oder benzoësäureartigen Nadeln anlegen. In einem Strome von H- oder H^3N-gas sublimirt es unzersetzt zu grossen glänzenden Prismen. Rasch erhitzt, zersetzt es sich unter Verbreitung eines angenehmen Geruchs, seine Dämpfe brennen mit heller Flamme und es bleibt eine völlig verbrennliche Kohle. Schmilzt bei 240° bis 250° C. (O. Hesse) ohne Gewichtverlust zu farblosem Oel, das erkaltet krystallinisch erstarrt. Mit Kalihydrat destillirt, gibt es Chinolin. Es löst sich bei 10° C. in 3810 Theilen Wasser und in 140 Theilen Weingeist von 0,852 specifischem Gewicht; bei 20° C. in 3670 Theilen Wasser, in 126 Theilen Weingeist von 0,852 und in 371 Theilen Aether von 0,7305 specifischem Gewicht (O. Hesse); endlich in 50 Theilen Chloroform. Aus heisser weingeistiger Lösung krystallisirt ein grosser Theil des Cinchonins mit Leichtigkeit heraus. Die Lösung reagirt alkalisch und schmeckt bitter.

Rechtsdrehend: $[\alpha]$ r = 237°,5 in weingeistiger Lösung. Säuren vermindern das Drehungsvermögen.

Gegen oxydirende Mittel zeigt es eine grosse Beständigkeit. Mit Brom behandelt, geben die Cinchoninsalze Bromcinchonin = $C^{40}H^{22}Br^2N^2O^2$ (Laurent); dieses liefert mit alkoholischer Kalilösung behandelt Oxycinchonin = $C^{40}H^{24}N^2O^4$, das nicht identisch ist mit Chinin (Strecker).

Cinchoninsalze, mit Chlorwasser, dann mit H^3N behandelt, färben sich nicht. Ebenso wenig färben sich HO,NO^5 oder HO,SO^3 mit Cinchonin.

Cinchoninsalze. Das Cinchonin neutralirt die Säuren vollständig; seine Salze sind leichter löslich als die entsprechenden Chininsalze und schmecken bitter. Aus der mit Weinsäure versetzten Lösung fällt NaO,HO,C^2O^4 erst bei'm Kochen Cinchonin, nicht in der Kälte; das Cinchonin ist unlöslich in Alkalien. $AuCl^3$, $PtCl^2$, Jodtinctur und Gerbsäure fällen es; Silberlösung fällt es nicht.

Salzsaures Cinchonin = $C^{40}H^{24}N^2O^2,HCl + 4HO$. Glänzende rhombische Säulen, in 24 Theilen Wasser von 10° C. löslich, fällbar durch HgCl.

Schwefelsaures Cinchonin (Cinchonium sulfuricum, Sulfas cinchonicus). Formel = $C^{40}H^{24}N^2O^2,HO,SO^3 + 2HO$. Luftbeständige, glasglänzende, monoklinische Prismen, löslich in 66 Theilen Wasser von 13° C. und in 6 Theilen Weingeist von 80 Vol. Procent bei 11° C. (O. Hesse). Unlöslich in Aether. Wird bei'm Erhitzen schön roth und zersetzt sich dann.

Saures Salz = $C^{40}H^{24}N^2O^2,2(HO,SO^3) + 6HO$. Wasserhelle, verwitternde Octaëder, löslich in 46 Theilen Wasser bei 14. C.

Schwefelsaures Jodcinchonin ist mit citronengelber bis purpurrother Farbe durchsichtig, im reflectirten Lichte dunkelpurpurblau. (Herapath).

Ferrocyanwasserstoff-Cinchonin = $C^{40}H^{24}N^2O^2,2(2HCy,FeCy)$, bildet prachtvolle goldgelbe Krystalle; die entsprechende Chininverbindung bildet nur gelblichweisse Flocken. (Seligsohn).

Kaliumplatincyanür fällt Cinchonin und Betachinin krystallinisch, als $C^{40}H^{22}N^2O^2,HCy,PtCy + 3HO$, aber weder Chinin noch Chinidin (Dellfs).

Erdmann's Huanokin, nach Gössmann's Analysen = $C^{40}H^{24}N^2O^2$, aus einer China de Huanuco plana, krystallisirt in monoklinen Prismen und ist so gut wie unlöslich in Wasser; es löst sich bei 17° C. in 400 Theilen Weingeist von 80 Vol. Procent und in 600 Theilen Aether, bei Siedehitze in 110 Theilen jenes Weingeists und in 470 Theilen Aether. Das schwefelsaure Huanokin ist in Wasser kaum löslich, aber leicht in verdünnten Säuren; die Lösung schillert nicht. Rotationsvermögen des Huanokins nach Rechts: $[\alpha]$ j = 242°,55 in HJ-lösung (de Vrij).

Schützenberger beobachtete eine Cinchonin-ähnliche Basis mit der Formel $C^{36}H^{22}N^2O^4$.

Pasteur's Cinchonicin, isomer mit gemeinem Cinchonin, entsteht durch Erhitzung des schwefelsauren Cinchonins und Chinidins; es ist harzartig und schwach rechtsdrehend.

Wittstein's Cinchonidin, aus einer sogenannten China pseudo-regia, erhielt von diesem die Formel $C^{36}H^{20}N^2O^2$. Vergl. S. 776; ferner Archiv der Pharm. 1857, Bd. 141, S. 32 und Vierteljahrsschrift VII, S. 535.

Chinidin (F. L. Winckler).

Syn.: Cinchonidin der Hand- und Lehrbücher von Gerhardt, L. Gmelin, Limpricht, Strecker u. A. (Siehe S. 776).

Formel = $C^{40}H^{24}N^2O^2$ (O. Hesse 1865).

Entdeckt 1844 von F. L. Winckler (Buchner's Repert. 1844, II. R. Bd. 35, S. 392, ferner Bd. 48, S. 384 (1847) und Bd. 49, S. 1). Zuerst von Leers (1851) analysirt, der ihm die Formel $C^{36}H^{22}N^2O^2$ ertheilte; zuletzt von O. Hesse untersucht.

Vorkommen. In einer Chinarinde, welche die grösste Aehnlichkeit mit China Huamalies besass, aber genau so wie China regia verpackt in den Handel kam und in der China de Bogota, worin 2,6 Procent Chinidin, nebst wenig Chinin vorhanden sind. Nach Otto Hesse in jeder Calisayarinde in kleiner Menge neben Chinin vorkommend.

Darstellung. Wie die des Cinchonins. Durch Behandlung mit Aether und öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol von anhängendem Chinin zu befreien.

Die Reinigung des Chinidins nach O. Hesse siehe Annal. der Chem. und Pharm. Septemberheft 1865, S. 333.

Eigenschaften. Farblose, glasglänzende, harte rhombische Prismen, die bei 206°,5 C. schmelzen, ohne Wasser zu verlieren. Bei stärkerer Hitze sublimirt ein kleiner Theil unzersetzt, der grösste Theil wird unter Entwickelung chinonartig riechender Dämpfe zersetzt. Schmeckt nicht so stark bitter als Chinin, aber die Lösung der Chinidinsalze besitzen denselben bittren Geschmack wie die der Chininsalze. Löst sich in 1680 Theilen Wasser von 10° C., etwas leichter in siedendem Wasser, in 15 Theilen 80 grädigen Weingeist bei 20° C. und in 76 Theilen kalten Aether.

Linksdrehend. Mit Kalihydrat destillirt gibt es Chinolin.

Mit Chlorwasser und H^3N färbt es sich nicht.

Die Chinidinsalze sind in Wasser leichter löslich als die entsprechende Chininsalze; diese Lösungen schillern bei Säureüberschuss in Blau, wie die Chininsalzlösungen. Chinidin ist in Alkalien unlöslich.

Neutrales schwefelsaures Chinidin $= C^{40}H^{24}N^2O^2,HO,SO^3 + 6HO$. Die seideglänzenden Nadeln desselben lösen sich in 97,5 Theilen Wasser von 12° C. und in 16 Theilen siedenden Wasser.

Neutrales salzsaures Chinidin $= C^{40}H^{24}N^2O^2,HCl + 2HO$ bildet glasglänzende rhombische Prismen, löslich in 20 Theilen Wasser von 20° C. Löslich in 325 Theilen Aether bei 10° C. (während Wittstein und Crawfurd fanden, dass salzsaures Cinchonidin in 10,5 Theilen Aether sich löste.

Mengarduque's Pseudochinin, aus einem Chinaextract unbekannter Herkunft, ist wohl identisch mit Chinidin von Winckler und Leers.

Aricin, von Pelletier und Coriol (1829) aus einer der China Calisaya ähnelnden Rinde (vom Hafen Arica ausgeführt) erhalten. Dem Cinchonin ähnliche steife Nadeln, schmelzbar, doch nicht sublimirbar, von erwärmend scharfem Geschmack; seine Salze schmecken auffallend bitter. In Weingeist und Aether löslich. Die heissgesättigte wässrige Lösung des neutralen schwefelsauren Aricins gesteht erkaltet zu Gallerte, die hornartig eintrocknet. Aus weingeistiger Lösung krystallisirt es in seideglänzenden Nadeln. Concentrirte Salpetersäure löst das Aricin mit dunkelgrüner Farbe.

Leverköhn und später Winckler fanden Aricin in der China de Cusco und Winckler erklärte Manzini's Cinchovatin (aus Jaënchina) ebenfalls für Aricin.

Winckler's Paricin, 1846 aus der China de Para oder China Jaën fusca isolirt, und in Cortex Chinae Jaën pallida neben Chinidin vorkommend, ist amorph, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Auch seine Salze sind amorph, von höchst bittrem Geschmack. Aus der nicht zu verdünnten wässrigen Lösung des schwefelsauren Paricins wird letzteres durch Salpetersäure gefällt. Das Paricin gleicht dem Bebeerin.

Peretti's Pitoyin, aus China Pitoya, ist theilweise in Nadeln sublimirbar. Sein schwefelsaures Salz krystallisirt in Nadeln und schmeckt bitter. Das Pitoyin löst sich in Wasser, Weingeist und sehr leicht in Aether.

Aribin.

Formel $= C^{46}H^{20}N^4 + 16HO$; wasserfrei $= C^{46}H^{20}N^4$. Aeq. $= 352$.

Entdeckt 1861 von R. Rieth in der Rinde von Arariba rubra. (Vergl. S. 746.

Darstellung. Die zerkleinerte Rinde wird mit SO^3-haltigem Wasser erschöpft, der Auszug auf $^1/_{10}$ eingedampft, mit NaO,CO^2 nahezu neutralisirt und mit überschüssigem Bleizucker gefällt. Das Filtrat, durch HS vom PbO befreit, gibt auf Zusatz von überschüssigem NaO,CO^2 ein Coagulum von

noch hellbraun gefärbtem Aribin; durch wiederholtes Schütteln des Coagulum mit Aether geht alles Aribin in ätherische Lösung, die man abhebt und mit Salzsäure schüttelt, welche das Aribin aufnimmt, während Farbstoff im Aether zurückbleibt. Aus der wässrig salzsauren Lösung des Aribins fällt man durch concentrirte Salzsäure das salzsaure Aribin, löst es wieder in Wasser, fällt daraus das Aribin durch NaO,CO^2 und krystallisirt es aus warmer ätherischer Lösung.

Eigenschaften. Das wasserhaltige Aribin bildet lange, schmale, verwitternde Prismen, das wasserfreie farblose Rhombenoctaëder. Wenig löslich in Wasser, von alkalischer Reaction und sehr bittrem Geschmack. Schmilzt bei 229° C. und erstarrt wieder krystallinisch. Vorsichtig erhitzt, verflüchtigt es sich unzersetzt. Salzsaures Aribin bildet glänzende Prismen, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Salzsäure. Alkalien fällen daraus weisses, rasch krystallinisch werdendes Aribin. $PtCl^2$ gibt gelben Niederschlag, Gerbsäure keine Fällung (R. Rieth).

Ueber die Alkaloïde der Rinden von Geoffroya surinamensis (das Geoffroyin oder Surinamin von Hüttenschmid) und von Geoffroya jamaïcensis (sog. Jamaicin von Hüttenschmid, nach Gastell identisch mit Berberin) siehe L. Gmelins Handb. d. organ. Chemie 1865, Bd. IV. Abth. II. S. 1735.

Alkaloïde aus Psychotrieen und Coffeaceen,

sowie aus Aquifoliaceen, Büttneriaceen, Erythroxyleen, Malpighineen, Sapindaceen, Spermacoceen und Ternströmiaceen.

Emetin.

Formel $= C^{40}H^{30}N^2O^{10}$ (H. Reich-Böhnke; die Ipecacuanha 1863).

Entdeckt von Pelletier und Magendie 1817—1818; reiner dargestellt von Pelletier und Dumas 1821.

Vorkommen. In Rad. Ipecacuanhae annulatae (von Cephaëlis Ipecacuanha), Rad. Ipecac. alb. farinos. (von Richardsonia scabra), Rad. Ipecac. alb. lignos. (von Jonidium Ipecacuanha) und in Rad. Ipecac. nigrae (von Psychotria emetica). Vorzüglich in der Rinde der officinellen Ipecacuanha annulata, der Brechwurzel, (deren Hauptbestandtheile S. 650 bei Betrachtung der Ipecacuanhasäure angegeben wurden).

Darstellung nach Pelletier. Die gepulverte Wurzelrinde wird in der Wärme zuerst mit Aether ausgezogen, welcher Fett und rettigartig riechendes flüchtiges Oel aufnimmt; dann mit siedendem höchst rectificirten Weingeist, welcher bei'm Erkalten Wachs absetzt. Von der Tinctur wird der Weingeist abdestillirt, der Rückstand mit Wasser verdünnt, der abgeschiedene fettige Stoff entfernt und die concentrirte Lösung mit gebrannter Magnesia erwärmt. Der nach dem Erkalten gesammelte Niederschlag von Emetin etc. wird mit kleinen Mengen sehr kalten Wassers gewaschen, getrocknet und mit Alkohol ausgezogen, das nach Entfernung des Weingeists bleibende rohe Emetin in verdünnter Säure gelöst, die Lösung mit gereinigter Thierkohle behandelt, das Filtrat mit MgO erwärmt, der gesammelte Niederschlag mit Weingeist ausgekocht und die filtrirte Abkochung verdunstet, wobei das Emetin hinterbleibt. Die Abscheidungsmethoden von Merck, Calloud und Reich siehe in obencitirter Schrift von Reich. Merck fällt aus salzsaurer Lösung das Emetin durch Quecksilberchlorid und zerlegt den Niederschlag durch BaS; Calloud fällt den schwefelsauren Auszug der Wurzel mit Kalkhydrat und Reich zerlegt den durch Gerbsäure erhaltenen Emetinniederschlag durch Bleioxyd.

Eigenschaften des Emetins. Es bildet ein luftbeständiges, amorphes, weisses Pulver, ohne Geruch, von schwach bitterlichem und widerlichem Geschmack. Schon 3 Milligramme desselben bewirken bei'm Menschen Erbrechen und 1 Decigramm Emetin tödtet einen Hund.

Die löslichen Emetinsalze schmecken bitter und scharf.

Emetin schmilzt schon unterhalb 50° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur. Wenig löslich in kaltem, leichter löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Weingeist, nicht merklich löslich in Aether, Oelen und wässrigen Alkalien. Die Lösungen reagiren deutlich alkalisch. Emetin löst sich leicht in Säuren, neutralisirt sie vollkommen und bildet damit meist amorphe Salze; nur das salzsaure Emetin lässt sich in Kryställchen erhalten.

Die wässrigen Lösungen des Emetins und seiner Salze werden durch Gerbsäure gefällt (daher Galläpfelaufguss gegen Emetinvergiftung angewandt wird), ebenso durch Quecksilberchlorid.

Das Emetin $= C^{40}H^{30}N^{2}O^{10}$ enthält die Elemente von Chinin $C^{40}H^{24}N^{2}O^{4} + 6HO$; der Chinagerbsäure und Chinovasäure entspricht die Ipecacuanhasäure, das rothe Spaltungsprodukt der letzteren dem Chinaroth und sowohl in Chinarinden als in der Rinde der Ipecacuanha finden sich Amylum und Oxalsäure (H. Böhnke-Reich).

Kaffeïn oder Theïn.

Syn.: Coffeïnum, Coffeïn, Caffeïn, Caféine. Methylirtes Theobromin. Guaranin.

Formel $= C^{16}H^{10}N^{4}O^{4} = C^{14}H^{7}(C^{2}H^{3})N^{4}O^{4}$. Aeq. = 194. Lufttrockne Krystalle $= C^{16}H^{10}N^{4}O^{4}, 2HO$; (verlieren bei 100° bis 120° C. 2HO.

Geschichtliches. Das Kaffeïn entdeckten Runge (1820), Robiquet, Pelletier und Caventou (1821); das Théin fand später Oudry und das Guaranin Martius (1828). Mulder zeigte 1838 die Identität von Theïn und Kaffeïn und Berthemot und Dechatelus erkannten (1842) die Gleichheit von Guaranin und Kaffeïn. Die Formel des Kaffeïns ermittelten Liebig, Nicholson und Wöhler und die des Theïns Mulder, Jobst und Stenhouse. Die Zersetzungsprodukte des Kaffeïns untersuchten Rochleder und Schwarz, sowie Strecker, welcher das Kaffeïdin. entdeckte und (1861) Kaffeïn aus Theobromin erzeugte.

Vorkommen. In den Bohnen und Blättern der Coffea arabica; die Kaffeebohnen enthalten nach Stenhouse 0,8 bis 1 Procent und die getrockneten Kaffeeblätter 1,15—1,25 Procent Kaffeïn. Aus 20 Pfund Martiniquekaffee erhielt Pollacci 1 Unze 5 Drachmen 17 Gran Kaffeïn. Im chinesischen Thee (von Thea chinensis, Fam. Ternströmiaceae) finden sich 2 bis 4 Procent Theïn. Im Paraguaythee (den Blättern von Ilex paragayensis, Fam. Aquifoliaceae), 0,13 (Stenhouse) bis 0,44 Proc. (Stahlschmidt).

In der Guarana (dem zu Kugeln, Kuchen und Stangen geformten und getrockneten Teige der Beerenfrüchte von Paullinia sorbilis, einer brasilianischen Pflanze aus der Fam. Sapindaceae). Ueber die Bestandtheile des Kaffees und Thees siehe S. 650.

Darstellung: a. aus Kaffeebohnen. 1) Nach Döbereiner, Garot, Pfaff und Pollacci fällt man die wässrigen Infusa oder die Abkochungen des zu feinem Pulver gemahlenen ungebrannten Kaffees mit Bleizucker (oder die des gebrannten Kaffees durch Bleiessig), entfernt aus den Filtraten das PbO durch HS, neutralisirt mit Ammoniak (oder kohlensaurem Kali) und verdampft zum Syrup, aus welchem das Kaffein krystallisirt, durch Auflösen in Weingeist, Behandlung mit Thierkohle und Umkrystallisiren zu reinigen.

2) Robiquet und Boutron fällen die mit einigen Tropfen NaO,CO^2-lösung neutralisirte Abkochung aus 500 Grammen ungebrannten gemahlenen Kaffee mit concentrirter Galläpfelabkochung, mengen den Niederschlag mit 30 Grammen trocknen Kalkhydrat, kochen mit Weingeist aus und verdampfen den filtrirten Auszug zur Krystallisation; das grünliche Kaffeïn wird bei'm Umkrystallisiren farblos. Ausbeute 0,2—0,4 Procent Kaffein.

3) H. I. Versmann mengt 10 Pfund gepulverten Kaffee mit 2 Pfund Aetzkalk, der vorher mit Wasser zu pulvrigem Hydrat gelöscht worden ist, kocht das Gemenge wiederholt mit 80grädigem Weingeist aus, destillirt von den Auszügen den Weingeist ab, entfernt das fette Oel durch Filtration der rückständigen Flüssigkeit und erhält durch Verdampfen der letzteren Kaffeïnkrystalle, über 0,5 Procent des Kaffees betragend.

b. aus Thee. 1) Peligot fällt wässrigen heissen Theeaufguss mit Bleiessig, entfernt aus dem Filtrate das PbO durch HS und dampft zur Krystallisation ein. Gunpowderthee gibt bis 3,84 Procent reines Theïn.

2) Mulder kocht chinesischen Thee mit Wasser und MgO, filtrirt, verdampft das Filtrat zum Extract und erschöpft dieses mit Aether, der das Theïn aufnimmt und bei'm Verdunsten in Krystallen zurücklässt.

3) Stenhouse kocht Thee (oder Kaffee) mit Wasser aus, fällt die Abkochungen mit Bleizucker, verdampft das Filtrat zum

Extract, mengt dieses mit Sand und erhitzt das Gemenge im Sublimirapparate, wobei das Theïn sublimirt. Grüner Haysan, brauner Congo oder Iwanhay geben 1 Procent, brauner Assam 1,4 Procent, Kaffee gibt nur 0,2 Procent Alkaloïd.

4) Heynsius erhielt durch unmittelbare Erhitzung von unbrauchbarem Thee im Sublimirapparate ein Sublimat von Theïn. C. Claus zieht den Thee mit Aether aus, destillirt ⅔ des Aethers ab, schüttelt den Rückstand wiederholt mit verdünnter SO^3, übersättigt die Lösung mit MgO, trocknet ein und entzieht dem Rückstand durch Aether das Theïn. Die schlechteren Theesorten sind reicher daran als der sogenannte Blumenthee. Chinesischer Thee hält 1 bis 2,5 Procent, Ziegelthee 3,5 Procent Theïn.

c. aus Paraguaythee. Stahlschmidt kocht denselben 4 bis 6 mal mit Wasser aus, fällt die vereinigten Abkochungen mit Bleiessig, entfernt den Niederschlag, fällt aus der geklärten Lösung das PbO durch HS, dampft zum Syrup und digerirt denselben unter tüchtigem Schütteln mit Benzol, welches das Theïn aufnimmt; warm abgehoben, liefert es nach dem Erkalten Krystalle desselben, die aus Weingeist umkrystallisirt oder durch Sublimation gereinigt werden.

Die Bildung aus Theobromin nach Strecker erhellt aus der Gleichung:



$$(C^{14}H^7N^4O^3,AgO) + C^2H^3J = AgJ + C^{16}H^{10}N^4O^4.$$

Eigenschaften des Kaffeïns (Theïns). Feine, silberweisse, seideglänzende, biegsame Nadeln (6seitige Prismen), geruchlos, von nicht stark bittrem Geschmack. Das wasserfreie Kaffeïn schmilzt bei 225° C. und sublimirt bei stärkerer Hitze unzersetzt. An offener Luft erhitzt, verbrennt es mit Flamme, ohne Rückstand zu lassen. Löst sich bei 12°,5 C. in 98 Theilen Wasser, in 97 Theilen absoluten Alkohol und 194 Theilen Aether. Es ist löslicher bei Siedehitze und krystallisirt bei'm Erkalten der heissgesättigten Lösung theilweise heraus. Löslich in Benzol. Salpetersäure löst es reichlicher als reines Wasser. Concentrirte Salpetersäure löst es ohne Färbung, concentrirte Schwefelsäure unter Bräunung. Mit etwas Chlorwasser übergossen und eingetrocknet, lässt Kaffeïn einen purpurrothen Rückstand, der stärker erhitzt goldgelb, mit H^3N aber wieder roth wird (Schwarzenbach).

Das Kaffeïn ist eine schwache Basis; seine Salze werden schon durch Wasser zersetzt. Es bläut weder das geröthete Lacmuspapier, noch neutralisirt es die Säuren.

Die Platinverbindung $C^{16}H^{10}N^{4}O^{4},HCl,PtCl^{2}$ bildet orangegelbe, körnige Krystalle, löslich in 20 Theilen kalten Wasser und in 50 Theilen kalten Alkohol.

Gerbsäure fällt das Kaffeïn reichlich weiss, löslich in heissem Wasser und Weingeist; KJ,HgJ fällt Kaffein krystallinisch (Delffs).

Mit Barytwasser gekocht, zerfällt das Kaffeïn in Kaffeïdin $C^{14}H^{12}N^{4}O^{2}$ und Kohlensäure: $C^{16}H^{10}N^{4}O^{4} + 2HO = C^{14}H^{12}N^{4}O^{2} + C^{2}O^{4}$.
Das Kaffeïdin ist eine stärkere Basis als das Kaffeïn und wird durch Barythydrat in der Wärme weiter zerlegt in Methylamin, $H^{3}N$ u. s. w. (Strecker). Mit Kalilauge eingekocht und bis zum Schmelzen erhitzt, liefert das Kaffeïn Cyankalium. Wird nach Rochleder und Schwarz das mit Wasser zu Brei angeriebene Kaffeïn mit Chlorgas behandelt, so wird es zuerst in Chlorkaffeïn $C^{16}H^{9}ClN^{4}O^{4}$, später in Amalinsäure $C^{12}H^{7}N^{2}O^{8}$ (verdoppelt $= C^{24}H^{14}N^{4}O^{16}$), Methylamin und Chlorcyan verwandelt.

Die **Amalinsäure** $= C^{24}H^{12}N^{4}O^{14},2HO =$ Tetramethylalloxantin $= C^{16}(C^{2}H^{3})^{4}N^{4}O^{14},2HO$ bildet grosse farblose Krystalle, unlöslich in Weingeist, schwer löslich in Wasser. Röthet schwach Lacmus und ist eine schwache Säure (daher ihr Name, von ἀμαλός, schwach). Sie färbt sich an der Luft rosenroth, färbt die Haut roth und ertheilt ihr widerlichen Geruch. Mit Alkalien färbt sie sich violett, mit FeO,SO^{3} und Alkali dunkelindigblau. Erhitzt wird sie bräunlichgelb und löst sich nun mit violetter Farbe in Wasser. Mit ammoniakhaltiger Luft in Berührung, geht die feuchte Amalinsäure in Murexoïn $= C^{36}H^{23}N^{10}O^{15}$ über, das in goldglänzenden, zinnoberrothen Prismen krystallisirt und mit Wasser eine violette Lösung gibt, die auf Kalizusatz farblos wird. Durch weitere Behandlung mit Chlor liefert die Amalinsäure das Cholestrophan $= C^{10}H^{6}N^{2}O^{6} =$ Dimethylparabansäure $= C^{6}(C^{2}H^{3})^{2}N^{2}O^{6}$, welches in cholesterinähnlichen, silberglänzenden Blättchen krystallisirt und mit Kalilauge erhitzt Oxalsäure, Kohlensäure und Ammoniak liefert. Das Kaffeïn steht sonach in nächster Beziehung zur Harnsäure, zu Guanin und Kreatin.

Anwendung. Als innerliches Arzneimittel.

Theobromin.

Formel $= C^{14}H^{8}N^{4}O^{4} = (C^{6}H^{4}(C^{2}N)O^{2},C^{2}N,C^{2}O^{2},C^{2}H^{3},HN^{2})$ (Strecker). Aequivalent = 180.

Entdeckt 1843 von Woskresansky.

Vorkommen. In den Cacaobohnen zu 1,2 bis 1,5 Procent und in den Cacaoschalen zu 1 Procent (A. Mitscherlich). Ueber die Bestandtheile der Cacaobohnen siehe S. 272.

Darstellung nach A. Mitscherlich. 1200 Gramme käufliche, durch Auspressen entölte Cacaomasse wird mit 3 Kilogrammen Wasser und 100 Grammen HO,SO^{3} gekocht, bis durch Ueberführung des Cacaostärkemehls in Zucker die Mischung dünnflüssig geworden ist, dann zu der siedenden Flüssigkeit vorsichtig kohlensaures Bleioxyd (vorher in Wasser fein vertheilt) zugefügt, so lange noch ein Aufbrausen stattfindet und in der erkalteten, vom Bodensatz abgegossenen Flüssigkeit durch zugesetzte Hefe Alkoholgährung

eingeleitet, um den vorhandenen Zucker zu zerstören. Die zum Sieden erhitzte Lösung wird durch NaO,CO^2 neutralisirt, filtrirt, concentrirt, abermals filtrirt (um abgeschiedene weisse und braune Substanzen zu entfernen), weiter eingedampft, der Rückstand in heisser Salpetersäure gelöst, um Farbstoff zu zerstören, die abgegossene oder durch Asbest filtrirte Flüssigkeit mit Ammoniak gefällt, das Theobromin von der fast schwarz gefärbten Mutterlauge abfiltrirt und durch Lösen in heisser Salpetersäure, Krystallisation des salpetersauren Salzes und Fällung daraus durch H^3N gereinigt.

Eigenschaften des Theobromins. Farblose, glänzende Kryställchen des rhombischen Systems, zwischen 290° und 295° C. unzersetzt sublimirbar. Ohne Geruch, aber von entschieden bitterem Geschmack (Keller). Löst sich in 1600 Theilen Wasser von 0° C. und in 55 Theilen siedenden Wasser, in 1460 Theilen kalten und in 47 Theilen siedenden 80 procentigen Weingeist, in 17,000 Theilen kalten und 600 Theilen siedenden Aether (Wittstein). Löst sich in Ammoniak leichter als in reinem Wasser; daraus fällt salpetersaures Silberoxyd ein farbloses Krystallpulver von Theobrominsilberoxyd $= C^{14}H^7AgN^4O^4$, welches bei Behandlung mit Jodmethyl C^2H^3J bei 100° C. in zugeschmolzener Röhre Kaffeïn und Jodsilber gibt (Strecker).

Salpetersaures Theobromin $= C^{14}H^8N^4O^4,HO,NO^5$, krystallisirt aus der Lösung des Theobromins in warmer, starker Salpetersäure in schiefen rhombischen Säulen; eine Lösung desselben gibt mit AgO,NO^5 Krystalle der Verbindung $C^{14}H^8N^4O^4 + AgO,NO^5$.

Salzsaures Theobromin $= C^{14}H^8N^4O^4,HCl$ bildet Krystalle, die schon durch Wasser zersetzt werden.

Gerbsäure fällt das Theobromin.

Leitet man Chlorgas in einen Brei aus Theobromin und Wasser, so bildet sich neben Methylamin eine Substanz, welche die Haut purpurroth färbt und sich mit $FeO,SO^3 + H^3N$ bläut. Durch PbO^2 und Schwefelsäure oxydirt, liefert das Theobromin einen amorphen Körper $C^{12}H^{13}N^3O^{12}$, der als das Ammoniaksalz $(H^4NO,C^{12}H^8N^2O^{10} + HO)$ einer der Inosinsäure $C^{10}H^6N^2O^{10}$ homologen Säure $C^{12}H^8N^2O^{10}$ betrachtet werden kann (Rochleder und Hlasiwetz).

Cocaïn.

Formel $= C^{34}H^{21}NO^8$. Aequivalent $= 291$.

Entdeckt 1860 von Niemann (damals Wöhler's Assistent), dann (1862) von W. Lossen untersucht.

Vorkommen. In den Blättern strauchartiger Erythroxylonarten Peru's und anderer Länder Südamerika's den sog. Cocablättern, welche von den Indianern mit Asche oder ungelöschten Kalk versetzt gekaut werden.

Neben Cocaïn findet sich in den Cocablättern eine zweite Basis, das flüchtige und flüssige Hygrin (dem Trimethylamin ähnlich), begleitet von Ammoniaksalzen, von einer mit den Wasserdämpfen übergehenden amorphen, zusammengeballten, weissen Substanz, die den Geruch der Blätter im hohen Grade besitzt, von amorpher, braunrother, Fe^2Cl^3 braungrün färbender Cocagerbsäure, ein Wachs $= C^{66}H^{60}O^4$, schmelzbar bei 70° C. u. a. Stoffen.

Darstellung nach Wöhler und Lossen (Ann. Chem. u. Pharm. März 1862; Niemann's Methode siehe a. a. O. Maiheft 1860). Die Cocablätter werden 2mal nacheinander bei 60° bis 80° C. mit Regenwasser ausgezogen und die vereinigten Auszüge mit Bleizucker gefällt; die Filtrate

im Wasserbade concentrirt, durch concentrirte Glaubersalzlösung vom Bleioxyde befreit, die durch Absetzen geklärten Flüssigkeiten mit NaO,CO^2 nur ganz schwach alkalisch gemacht, im verschliessbaren Cylinder mit Aether geschüttelt (4–6mal mit neuen Portionen desselben) und von den abgehobenen Aetherlösungen wird der Aether abdestillirt. Es hinterbleibt rohes Cocaïn, welches zur Entfernung färbender Stoffe mit kaltem Wasser zerrieben, von der Lösung getrennt und aus Alkohol umkrystallisirt wird. (Amylalkohol eignet sich nicht zur Abscheidung des Cocaïns.)

Eigenschaften des Cocaïns. Farb- und geruchlose monoklinische Prismen von bitterlichem Geschmach. Das Cocaïn befördert die Absonderung des Speichels und übt auf die Zungennerven die eigenthümliche Wirkung aus, dass die Berührungsstelle vorübergehend wie betäubt, fast gefühllos wird; die Betäubung weicht allmälig und macht einem Gefühle von Kälte Platz. (Das Cocaïn bewirkt keine Erweiterung der Pupille.) Es schmilzt bei 98° C. und erstarrt wieder krystallinisch, bei höherer Temperatur zersetzt es sich und verbrennt mit leuchtender Flamme. Es löst sich in 704 Theilen Wasser bei 12° C., leicht in Alkohol und sehr leicht in Aether. Die Lösungen reagiren alkalisch.

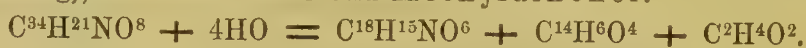
Das Cocaïn sättigt die Säuren vollständig; die Salze sind schwierig krystallisirbar, alle sehr leicht löslich, schmecken bitterer als die freie Basis und wirken noch kräftiger auf die Zunge als diese.

Salzsaures Cocaïn bildet luftbeständige Kryställchen. Aus seiner Lösung fällen reine und kohlensaure Alkalien weisses Cocaïn, langsam in Aetzkali, sehr leicht in H^3N löslich. Auch $PtCl^2$, $AuCl^3$, $HgCl$, $KJ + HgJ$, Jodwasser, Pikrinsäure, Gerbsäure, molybdänsaures Ammoniak und Zinnchlorür geben darin Niederschläge. (Keine Fällung durch KC^2NS^2, durch phosphors. NaO und Jodsäure.)

Von dem ähnlichen Atropin unterscheidet sich das Cocaïn durch den höheren Schmelzpunkt, durch seine Fällbarkeit mittelst kohlensauren Ammoniak und Zinnchlorür, sowie durch seine Unfähigkeit, auf die Pupille zu wirken.

Noch sehr verdünnte Lösungen des salzsauren Cocaïns werden durch Goldchlorid gefällt, die hellgelben Blättchen des Niederschlags $= C^{34}H^{21}NO^8, HCl, AuCl^3$ entwickeln beim Erhitzen viel Benzoësäure.

Mit überschüssiger, starker Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre einige Stunden auf 100° C. erhitzt, zerlegt sich das Cocaïn in Ecgonin (ἔκγονος, der Sprössling), Benzoësäure und Methylalkohol:



$$C^{34}H^{21}NO^8 + 4HO = C^{18}H^{15}NO^6 + C^{14}H^6O^4 + C^2H^4O^2.$$

Die Benzoësäure krystallisirt zuerst aus der Lösung, dann das salzsaure Ecgonin.

Das **Ecgonin** $= C^{18}H^{15}NO^6 + 2HO$ bildet farblose, glänzende monoklinische Prismen von schwach süsslich bitterem Geschmack, unlöslich in Aether. Reagirt neutral, ist in Wasser löslich, ebenso das salzsaure Ecgonin-Platinchlorid, welches aus alkoholischer Lösung in orangegelben Prismen krysallisirt.

Alkaloïde aus Papilionaceen.

Die beiden, bis jetzt allein aus dieser Pflanzenfamilie bekannten Basen, das bittere, ätherisch-ölige Sparteïn und das brennend schmeckende, amorphe, nichtflüchtige Physostigmin bilden die Uebergangsglieder zur zweiten Abtheilung der Pflanzenalkaloïde. Wegen seiner Wirkung auf die Pupille bildet das Physostigmin den Gegensatz zum Atropin, da es die Pupille zusammenzieht, während dieses sie erweitert.

Sparteïn.

Formel $= C^{30}H^{26}N^2$ (J. E. Mills 1863). Aequivalent $=$ 234.

Entdeckt von Stenhouse 1850, welcher dafür die Formel $C^{15}H^{13}N$ aufstellte.

Vorkommen. In dem an sonnigen Orten gewachsenen Kraute von Spartium scoparium reichlicher, als in solchem von schattigen Stellen.

Darstellung nach Mills. Man zieht die zerquetschte Pflanze mit durch SO^3 schwach angesäuertem Wasser aus, concentrirt die Auszüge durch Verdampfung, mischt sie mit überschüssiger Natronlauge und destillirt, bis das übergehende Wasser weder alkalische Reaction, noch bitteren Geschmack mehr besitzt. Die Destillate werden mit HCl bis zur schwach sauren Reaction versetzt, darauf im Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand wird mit festem Kalihydrat unter ganz schwachem Anfeuchten mit Wasser destillirt. Das Sparteïn geht als dickes Oel über, nachdem das vorhandene H^3N entwichen ist. Zur Entfernung der letzten Reste von Wasser behandelt man das Oel im Wasserstoffgasstrome bei mässiger Wärme mit Natrium, entfernt dann das überschüssige Natrium und destillirt das Sparteïn. 150 Pfund Pfriemenkraut liefern so gegen 22 Cubiccentimeter Sparteïn.

Eigenschaften desselben. Völlig durchsichtiges, farbloses, dickflüssiges Oel, von schwachem, anilinähnlichen Geruch, ausnehmend bitterem Geschmack und stark narkotischer Wirkung (jedoch in viel geringerem Grade giftig, als Coniin und Nicotin). Schwerer als Wasser. Siedet bei 288° C. Nimmt Wasser in sich auf und wird damit bald opalisirend; löst sich nur wenig in Wasser. Bräunt sich ungemein rasch an der Luft. Reagirt stark alkalisch und neutralisirt die Säuren vollkommen. Salzsaures Sparteïn krystallisirt nicht, aber die Platinverbindung $C^{30}H^{26}N^2 + 2(HCl,PtCl^2) + 4HO$ bildet gelbe Krystalle.

Die Quecksilberverbindung $C^{30}H^{26}N^2 + 2(HCl,HgCl)$ bildet rhombische Prismen, fast unlöslich in Wasser.

Das Pfriemenkraut enthält auch einen krystallinischen gelben Farbstoff, das Scoparin $= C^{42}H^{22}O^{20}$, welcher diuretische Wirkung äussert (Stenhouse).

Physostigmin.

In den Cotyledonen der Calabarbohnen (von Physostigma venenosum) 1864 von J. Jobst und O. Hesse entdeckt.

Darstellung. Die geschälten und zerkleinerten Bohnen werden mit 80procentigem Weingeist bei Siedehitze ausgezogen, der Weingeist wird vom Auszuge abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, mit MgO neutralisirt, eingedunstet, die feuchte, braune Masse mit weissem Fliesspapier aufgenommen und dieses mit Aether geschüttelt, bis es seine braune Farbe verloren hat. Durch Schütteln mit SO^3-haltigem Wasser entzieht man dem Aether das Physostigmin, scheidet dasselbe aus der sauren Lösung abermals durch MgO ab und nimmt es aufs Neue in möglichst wenig Aether auf. Bei'm Verdunsten des Aethers hinterbleibt das Alkaloïd.

Eigenschaften. Bräunlichgelbe, amorphe, anfangs ölige Masse, wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzin, Ammoniak und Soda. Die wässrige Lösung reagirt alkalisch und besitzt schwach

brennenden Geschmack. Thierkohle entzieht das Physostigmin der Aetherlösung. Das salzsaure, schwefelsaure und essigsaure Salz des Physostigmins sind im Wasser lösliche, amorphe, rothe Massen. Manche Salze des Physostigmins lösen sich mit blauer Farbe in Wasser. $PtCl^2$, $AuCl^3$, $HgCl$, $KJ + J$ und Gerbsäure fällen das Physostigmin. Die Lösungen des Physostigmins und seiner Salze bewirken, ins Auge gestrichen, Zusammenziehung der Pupille. Innerlich wirken sie höchst giftig (Jobst und Hesse).

Ueber die Calabarbohne vergl. Arch. Pharm. 1864, Bd. 117, S. 231, ferner Bd. 118, S. 271—273 und 1865, Bd. 122, S. 181.

II. Scharfe Alkaloïde.

Theils ätherisch-ölig oder campherartig, theils harzig; theils spaltbar in ätherisch-ölige Basen und aromatische oder adstringirende Säuren, theils spaltbar in campherartige oder harzige Basen und Zucker.

Die hierher gehörigen ätherisch-öligen bis campherartigen Basen sind:

$C^{10}H^{11}N$ = Piperidin, Spaltungsprodukt des Piperins;
$C^{10}H^{13}NO^2$ = Sinkalin, Spaltungsprodukt des Sinapins;
$C^{16}H^{15}N$ = Coniin, natürlich vorkommendes Alkaloïd;
$C^{16}H^{17}NO^2$ = Conydrin, natürlich vorkommendes Alkaloïd;
$C^{16}H^{15}NO^2$ = Tropin, Spaltungsprodukt des Atropins;
$C^{20}H^{14}N^2$ = Nicotin, natürlich vorkommendes Alkaloïd;
$C^{50}H^{40}NO^2$ = Solanidin, Spaltungsprodukt des Solanins;
$C^{64}H^{52}N^2O^{16}$ = Veratrin, natürlich vorkommendes Alkaloïd.

Die als Spaltungsprodukte scharfer Alkaloïde auftretenden Säuren sind:

$C^{14}H^6O^4$ = Benzoësäure, Oxydationsprodukt der folgenden Säure;
$C^{18}H^8O^4$ = Atropasäure (isomer mit Zimmtsäure), aus Atropin;
$C^{22}H^{12}O^{10}$ = Sinapinsäure, aus Sinapin;
$C^{24}H^{10}O^8$ = Piperinsäure, aus Piperin und
$C^{14}H^6O^8$ = Protocatechusäure, Zersetzungsprodukt der Piperinsäure.

Das bis jetzt einzige Beispiel eines Zucker-liefernden Alkaloïds ist das Solanin.

Piperin.

Formel = $C^{34}H^{19}NO^6$ (isomer dem Morphin). Aequivalent = 285.

Geschichtliches. Entdeckt 1819 von Oerstedt. Die Formel desselben ermittelten Regnault, Will und Varrentrapp, Gerhardt und Laurent. Th. Wertheim und Rochleder erhielten daraus 1849 durch trockene Destillation mit $NaO,HO + CaO$ eine ätherisch-ölige Basis, die sie für Picolin hielten; erst Cahours erkannte (1853) ihre Eigenthümlichkeit, nannte sie Piperidin und ermittelte deren Formel = $C^{10}H^{11}N$.

Von Babo und Keller spalteten 1856 durch Kochen mit weingeistigem Aetzkali das Piperin in Piperidin und Piperinsäure.

Strecker stellte 1858 für die Piperinsäure die Formel $C^{24}H^{10}O^8$ fest, erzeugte daraus (1861) die Protocatechusäure $C^{14}H^6O^8$ und gab für Piperin die rationelle Formel



$$(C^{24}H^9O^6,C^{10}H^{10},N) = (C^{10}H^{11}N,HO,C^{24}H^9O^7) - 2HO.$$

Vorkommen. Im schwarzen und weissen Pfeffer, sowie im Piper longum und Piper caudatum (von Cubeba Clusii).

Der *schwarze Pfeffer* enthält nach *Pelletier* neben Piperin ein balsamisches, *mildes* flüchtiges Oel (siehe S. 392), ein brennend schmeckendes fettes Oel (*scharfes* Weichharz), Albumin, Stärkemehl, Gummi, Aepfelsäure etc.

Darstellung:

a) *Aus schwarzem Pfeffer, nach Pelletier.* Das Weingeistextract desselben wird mit kaltem Wasser ausgezogen, das darin Unlösliche in Weingeist wieder aufgenommen und die Lösung zum Krystallisiren des Piperins verdunstet; die erhaltenen Piperinkrystalle werden mit *Aether* gewaschen, wobei sie *farblos* hinterbleiben.

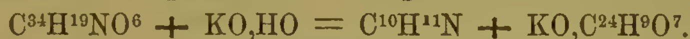
b) *Aus weissem Pfeffer, nach Poutet.* Das mit Weingeist von 0,833 bereitete Extract desselben wird mit *kalter Kalilauge* angerührt, die mit kaltem Wasser verdünnte, trübe Mischung filtrirt und das auf dem Filter mit kaltem Wasser gewaschene, noch grüngelbe Piperin aus Weingeist umkrystallisirt.

Eigenschaften des Piperins. Farblose, glänzende, 4seitige monoklinische Prismen, geruchlos und wegen Unlöslichkeit in kaltem Wasser beinahe geschmacklos; leicht löslich in Weingeist und diese Lösung schmeckt *scharf pfefferartig.* Wenig löslich in siedendem Wasser, löslich in 100 Theilen kalten Aether. Löslich in Essigsäure und concentrirten Mineralsäuren, daraus durch Wasser fällbar. Reagirt neutral. Löst sich in concentrirter Salzsäure mit dunkelgelber, in concentrirter Schwefelsäure mit rubinrother Farbe.

Das Piperin ist eine schwache Basis.

Salzsaures Piperin = $C^{34}H^{19}NO^{6},HCl$, entstanden durch Erhitzen des Piperins in HCl-gas, zerfällt bei Berührung mit Wasser wieder in freies Piperin und Salzsäure.

Das Piperin schmilzt bei 100° C., bei stärkerer Hitze wird es zersetzt. Mit der 3fachen Menge Natronhydratkalk der trockenen Destillation unterworfen, gibt es als Destillat *Piperidin.* Mit weingeistiger Aetzalkalilösung gekocht, zerfällt es in *Piperidin* und *Piperinsäure* nach der Gleichung:



$$C^{34}H^{19}NO^{6} + KO,HO = C^{10}H^{11}N + KO,C^{24}H^{9}O^{7}.$$

Das Piperidin = $C^{10}H^{11}N$ = $C^{10}H^{10},HN$, (Aequivalent = 85)

ist eine völlig klare, farblose, dünne Flüssigkeit von stark ammoniakalischem und zugleich *pfefferartigen* Geruch, sehr ätzendem Geschmack und stark alkalischer Reaction. Siedet bei 106° C. Mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen und gibt mit Mineralsäuren und Oxalsäure farblose, neutrale krystallisirbare Salze.

Das salzsaure Piperidin $C^{10}H^{11}N,HCl$ ist unverändert sublimirbar.

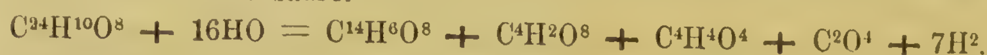
Cahours stellte die öligen Basen *Methyl-, Aethyl-, Amylpiperidin,* das dem Benzamid ähnliche *Benzoylpiperid* etc. und *Wertheim* das ölige *Stickoxydpiperidin* $C^{10}H^{10}(NO^{2})N$ daraus dar.

Die **Piperinsäure** = $C^{24}H^{10}O^{8}$ = $HO,C^{24}H^{9}O^{7}$ wird erhalten durch Kochen einer alkoholischen Piperinlösung mit Kalihydrat und Zerlegung der abgeschiedenen Krystalle des piperinsauren Kali's durch Salzsäure. Sie bildet *hellgelbe,* feine Nadeln und frisch gefällt eine kaum sauer reagirende, in Wasser *kaum* lösliche, *schwefelgelbe* Gallerte. Leicht löslich in siedendem Weingeist und in Aether. Schmilzt bei 150° C. und sublimirt bei 200° C. theilweise unverändert unter Verbreitung eines *Cumaringeruchs.*

Piperinsaures Kali = $KO,C^{24}H^{9}O^{7}$ bildet gelblich-weisse, seideglänzende Blättchen, wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser und Weingeist löslich.

Piperinsaurer Baryt = $BaO,C^{24}H^{9}O^{7}$ bildet weisse, feine Nädelchen, erst in 5000 Theilen siedenden Wasser löslich.

Mit Kalihydrat geschmolzen, liefert die Piperinsäure H-gas und die an Kali gebundenen Säuren Protocatechusäure $C^{14}H^{6}O^{8}$ (siehe S. 644), Essigsäure, Oxalsäure und Kohlensäure.



$$C^{24}H^{10}O^{8} + 16HO = C^{14}H^{6}O^{8} + C^{4}H^{2}O^{8} + C^{4}H^{4}O^{4} + C^{2}O^{4} + 7H^{2}.$$

Sinapin.

Formel = $C^{32}H^{23}NO^{10}$. Aequivalent = 309.

Entdeckt von Henry und Garot 1825; von Babo und Hirschbrunn ermittelten 1852 die Formel desselben und untersuchten seine Spaltungsprodukte.

Vorkommen. Im weissen Senfsamen (von Sinapis alba) theils frei, theils als schwefelcyanwasserstoffsaures Sinapin.

Darstellung nach von Babo und Hirschbrunn. Gepulverter gelber Senf wird durch Auspressen möglichst von fettem Oel befreit, dann zuerst mit kaltem, hierauf mit heissem 85procentigen Weingeist ausgezogen und von den vereinigten Auszügen der Weingeist so weit abdestillirt, bis sich der Rückstand in zwei ungefähr gleiche Schichten von Oel und weingeistig-wässriger Flüssigkeit getheilt hat. Nach dem Erkalten entfernt man die Oelschicht und bringt die wässrig-weingeistige Flüssigkeit zur Krystallisation; die abgeschiedenen Krystalle bestehen aus schwefelcyanwasserstoffsaurem Sinapin. Aus der Mutterlauge erhält man durch Concentration und Zusatz von etwas Schwefelcyankalium noch mehr von jenem Sinapinrhodanid. Man reinigt das Salz durch Umkrystallisiren aus 90procentigem Weingeist, Auflösen in siedendem Wasser, Behandlung mit Thierkohle und Krystallisation.

Zur Abscheidung des Sinapins aus demselben, löst man die farblosen Krystalle in 90grädigem Weingeist und vermischt die heiss gesättigte Lösung mit etwas concentrirter Schwefelsäure; die sehr bald sich ausscheidenden blättrigen Krystalle von saurem schwefelsauren Sinapin sammelt man, löst sie in Wasser und fällt daraus durch Barytwasser genau die SO^{3} aus.

In der abfiltrirten, intensiv gelb gefärbten Lösung ist freies Sinapin vorhanden.

Eigenschaften des Sinapins und seiner Verbindungen. Das reine wasserfreie Sinapin ist noch nicht erhalten worden. Versucht man aus der intensiv gelb gefärbten, alkalisch reagirenden, wässrigen Lösung durch Abdampfen das Sinapin darzustellen, so färbt sich die Lösung grün, dann roth und zuletzt braun und man erhält eine amorphe, aus Zersetzungsprodukten bestehende Extractmasse.

Die wässrige Sinapinlösung lässt sich ohne Trübung mit Alkohol und Aether mischen und fällt viele Metalloxyde aus ihren Salzen.

Mit den Säuren gibt das Sinapin farblose, krystallisirbare, neutrale und saure Salze, die sich weniger leicht zersetzen, als die freie Basis; so mit HCl, mit NO^{5}, mit SO^{3}. Das neutrale schwefelsaure Salz bildet farblose, leicht lösliche Krystalle. Das saure schwefelsaure Sinapin = $C^{32}H^{23}NO^{10},2HO,S^{2}O^{6} + 4HO$ bildet farblose, rectanguläre Blättchen, leicht löslich in Wasser und sie-

dendem Weingeist. Mit Ueberschuss von Kali oder Baryt gekocht, zerfällt das darin vorhandene Sinapin in Sinapinsäure $C^{22}H^{12}O^{10}$ und das stark basische Sinkalin = $C^{10}H^{13}NO^{2}$.



$$C^{32}H^{23}NO^{10} + 2HO = C^{22}H^{12}O^{10} + C^{10}H^{13}NO^{2}.$$

Das **schwefelcyanwasserstoffsaure Sinapin** = $C^{32}H^{23}NO^{10},HC^{2}NS^{2}$ (Rhodansinapin) = $C^{34}H^{24}N^{2}S^{2}O^{10}$, findet sich fertig gebildet im gelben Senfsamen und im Samen von Turritis glabra.

Er krystallisirt in farblosen Nadelbüscheln, ist ohne Geruch und von ziemlich bitterem Geschmack (der jedoch kaum an den des Senfs erinnert). Schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und Weingeist löslich, fast unlöslich in Aether. Die Lösungen sind stets gelblich gefärbt, werden aber nach Zusatz eines Tropfens Säure beinahe farblos. Schmilzt bei 130° C. und zersetzt sich bei stärkerer Erhitzung unter Entwickelung von SO^{2} etc. Concentrirte Salzsäure entwickelt aus dem Salze Schwefelblausäure. Salpetersäure färbt sich damit erst roth, dann gelb und erzeugt daraus Schwefelsäure.

Alkalien und kohlensaure Alkalien lösen es mit intensiv gelber Farbe und zerlegen es bei'm Kochen in Schwefelblausäure, Sinapinsäure und Sinkalin.



$$C^{34}H^{24}N^{2}S^{2}O^{10} + 3BaO = BaC^{2}NS^{2} + 2BaO,C^{22}H^{10}O^{8} + C^{10}H^{13}NO^{2} + HO.$$

Das **Sinkalin** = $C^{10}H^{13}NO^{2}$ (isomer mit dem Cholin der Schweinsgalle) ist eine farblose, krystallinische, stark ätzende Basis, die in der Hitze unter Methylamingeruch zersetzt wird und zu den kräftigsten, organischen Basen gehört, fast dem Kali vergleichbar, wie der Name andeutet.

Die **Sinapinsäure** = $2HO,C^{22}H^{10}O^{8} + 2HO$ bildet farblose Prismen, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether. Schmilzt zwischen 150° und 200° C. und zersetzt sich in stärkerer Hitze, wobei sie ätherisches Oel bildet. Ihr Barytsalz = $2BaO,C^{22}H^{10}O^{8}$.

$Fe^{2}Cl^{3}$ färbt sinapinsaure Alkalien dunkelroth; diese reduciren AgO- und AuO^{3}-salze und färben sich an der Luft und durch Chlorwasser violett, roth, grün bis braun. Die Sinapinsäure hat also viel Aehnlichkeit mit Gallussäure.

Coniin.

Formel = $C^{16}H^{15}N$ = $C^{16}H^{14},HN$. Aequivalent = 125.

Geschichtliches. A. L. Gieseke erhielt 1824 aus dem Samen von Conium maculatum durch Destillation des weingeistigen Extracts mit MgO und Wasser, Sättigen des narkotisch riechenden, ammoniakalischen Destillats mit verdünnter SO^{3}, Eindampfen und Ausziehen mit absolutem Alkohol das schwefelsaure Coniin (Arch. Pharm. 1827, XX. 47). Erst Geiger isolirte (1831) das Coniin. Die Elementarzusammensetzung desselben ermittelten Ortigosa, Blyth, A. von Planta, Kékulé und Wertheim; letzterer entdeckte (1856) das als Hydrat des Coniins zu betrachtende Conydrin.

Vorkommen. Am reichlichsten in den reifen und unreifen Schierlingssamen und in den Coniumblüthen (in letzteren neben Conydrin). In weit geringerer Menge in dem frischen Schierlingskraute, welches bei'm Trocknen den grössten Theil des Coniins verliert, während die Samen dasselbe grösstentheils zurückhalten. 6 Pfund frische oder 9 Pfund trockene Sem. Conii geben nahezu 1 Unze Coniin, während 100 Pfund frisches Herb. Conii maculati kaum 1 Drachme desselben liefert (Geiger).

Darstellung.

1) Nach Geiger. Die zerquetschten, reifen oder unreifen Schierlingssamen sammt den Doldenstielchen werden mit Wasser, kohlensaurem Kali und Aetzkalk destillirt, so lange noch coniumartig riechendes Wasser übergeht. Das Destillat wird sogleich (um seiner Bräunung bei'm Stehen zuvorzukommen) mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, das aufschwimmende neutrale, ätherische Schierlingsöl abgehoben und die schwefelsaure Lösung (welche neben Coniinsalz auch H^4NO,SO^3 enthält) im Wasserbade zum Syrup eingedampft, der gewöhnlich braun gefärbt erscheint. Mit einem Gemisch aus 1 Th. Aether und 3 Theilen absoluten Alkohol tüchtig durchgeschüttelt, gibt dieser Syrup das schwefelsaure Coniin in Lösung, während das H^4NO,SO^3 ungelöst bleibt.

Der Aetherweingeist wird von der klaren Lösung abdestillirt, der Rückstand mit etwas Wasser gemischt, im Wasserbade bis zur Entfernung alles Weingeistes erwärmt, die syrupdicke Flüssigkeit, sobald sie nach Coniin zu riechen beginnt, in eine Retorte gegeben und nach angelegter Vorlage und nach Zusatz von Kalihydrat, im Chlorcalciumbade das Coniin abdestillirt.

Sobald die anfänglich übergegangene wässrige Fraction sich durch das später übergehende Coniin trübt, nimmt man die Vorlage hinweg und legt eine zweite, völlig trockene an, destillirt weiter und kühlt sehr gut.

Das Destillat bildet zuletzt zwei Schichten, eine untere, dünnflüssige, aus wässriger Coniinlösung und eine obere, aus öligem, aber noch wasserhaltigen Coniin bestehende.

Dem beinahe trocken gewordenen Retorteninhalte fügt man wieder etwas Kalihydrat und ein wenig Wasser hinzu, legt eine neue Vorlage an und erhitzt von Neuem, so lange noch Coniin übergeht. Das noch feuchte, ölige Coniin wird in einer

neuen, trockenen Retorte mit soviel gepulvertem Chlorcalcium versetzt, als letzteres noch erweicht wird, dann destillirt. Das Coniin geht jetzt wasserfrei und farblos über, besonders, wenn man aus luftfreier Retorte destillirt. (Bei Luftgehalt im Destillirapparat bräunt es sich unter Freiwerden von Ammoniak.)

2) Nach Barruel. Man erschöpft die feingepulverten Schierlingssamen mit dem 4fachen Gewicht Weingeist von 0,859 spec. Gew., destillirt den Weingeist im Wasserbade bis auf $^1/_8$ Rückstand ab (wobei merkliche Mengen von Coniin mit dem Weingeist übergehen) und behandelt die rückständige, ölartige, sowie die untere wässrige Schicht mit dem gleichen Gewicht Kalihydrat, das in $1^1/_2$ Theilen Wasser gelöst ist. Durch 3—4maliges Schütteln mit neuen Aethermengen, entzieht man der alkalischen Mischung das Coniin (und etwa vorhandenes fettes Oel). Die abgehobene ätherische Lösung wird 48 Stunden lang mit gepulvertem Chlorcalcium unter öfterem Durchschütteln macerirt, um sie zu entwässern, darauf der Aether abdunsten gelassen; es hinterbleibt (fettes, ölhaltendes) Coniin, durch Destillation zu reinigen. Die coniinfreie alkalische Lauge entwickelt bei'm Ansäuern mit verdünnter SO^3 einen Selleriegeruch.

Darstellung von Conydrin (und Coniin) nach Wertheim. Man zieht die frischen Blüthen von Conium maculatum mit heissem, SO^3-haltigen Wasser aus, concentrirt den Auszug, übersättigt ihn mit Aetzkali und destillirt möglichst rasch. Das stark alkalische Destillat (worin H^3N, Coniin, Conydrin und neutrales ätherisches Oel) neutralisirt man mit verdünnter SO^3, dampft im Wasserbade zu dickem Syrup ein, extrahirt diesen mit höchst rectificirtem Weingeist, filtrirt die Lösung vom ungelöst gebliebenen H^4NO,SO^3 ab und destillirt im Wasserbade, um den Weingeist zu entfernen.

Den erkalteten Retortenrückstand bringt man in einen verschliessbaren Cylinder, fügt unter Abkühlung sehr concentrirte Kalilauge hinzu und schüttelt die völlig erkaltete Mischung tüchtig mit mehrmals erneuertem reinen Aether. Die abgehobenen, gelbroth bis braunroth gefärbten Aetherauszüge werden aus passender Retorte im Wasserbade destillirt, bis der Siedepunkt auf 100° C. gestiegen ist; dann bringt man den wieder erkalteten Retortenrückstand in eine kleinere tubulirte Glasretorte und destillirt

im Wasserstoffgasstrome bei sehr langsam steigender Erwärmung im Oelbade. Hierbei geht anfangs ätherhaltiges Wasser, dann wässriges Coniin über; später farbloses, öliges Coniin und bei 150°, gewöhnlich erst bei 190° bis 210° C. erfüllt sich das Innere des Retortenhalses mit farblosen, prachtvoll irisirenden, blättrigen Krystallen von Conydrin.

Durch Abkühlung mittels einer Kältemischung, kaltes Pressen zwischen Papier und Umkrystallisiren aus Aether reinigt man dasselbe.

280 Kilogramme frische Schierlingsblüthen gaben 17 Gramme reines Conydrin.

Auch aus vollkommen reifem Schierlingssamen erhielt Wertheim neben Coniin etwas Conydrin.

Das Coniin wird durch mehrmalige Destillation im Wasserstoffgasstrome bei 140° C. gereinigt. Nach Kékulé und von Planta enthält das nach Geiger's Methode dargestellte Coniin neben gewöhnlichem Coniin = $C^{16}H^{15}N$ auch noch etwas Methylconiin $C^{16}H^{14}(C^2H^3)N = C^{18}H^{17}N$ und ein drittes flüchtiges Alkaloïd, wahrscheinlich = $C^{14}H^{13}N$. Daraus erklärt sich der verschiedene Siedepunkt des Coniins von verschiedener Darstellung (= 150° nach Geiger, 168° bis 171° nach Blyth, 188° nach Christison und 212° nach Ortigosa).

Eigenschaften des Coniins $C^{16}H^{15}N$. Ein farblos durchsichtiges, basisches ätherisches Oel, von lange haftendem, durchdringend ekelhaften Geruch, welcher entfernt dem des Rattenurins ähnlich ist und dem des Schierlings gleicht. Reizt die Augen zu Thränen, verursacht Schwindel, schmeckt scharf, tabakähnlich und wirkt höchst giftig. Wasserfrei wirkt es nicht auf Reagenzpapiere; wasserhaltig reagirt es alkalisch, aber wegen Flüchtigkeit nur vorübergehend. Auf Papier macht es einen bald verschwindenden Flecken. Spec. Gew. = 0,878 (Blyth), 0,89 (Geiger). Siedet bei 163°,5 C. bei 739 MM. Barometerstand (Wertheim). Brennt erhitzt wie ein ätherisches Oel. Im Vacuum verdunstet es langsam, aber vollständig und sättigt die mit eingestellte Schwefelsäure (Liebig). Löst sich erst in 100 Theilen Wasser. Nimmt bei 15° C., ohne seine ölige Beschaffenheit zu verlieren ¼ Volumen Wasser auf, ja bei — 5° C. mehr als sein gleiches Gewicht. Bei Erhöhung der Temperatur scheidet sich im gleichen Grade das Wasser wieder ab, so dass wasserhaltiges Coniin stets

durch Erwärmen, selbst schon durch die Handwärme getrübt, bei'm Abkühlen aber wieder klar wird (Geiger).

Mit Alkohol in allen Verhältnissen mischbar. 1 Theil Coniin, in 4 Theilen Alkohol gelöst, wird durch Wasser nicht mehr hieraus abgeschieden.

Es löst sich leicht in Aether, Terpenthinöl und Mandelöl; nur wenig in Schwefelkohlenstoff.

Das Coniin ist eine starke Basis; es fällt Fe^2O^3, Hg^2O und AgO aus ihren Salzlösungen; Silberoxyd und Chlorsilber lösen sich leicht im Ueberschuss des Coniins (Blyth). Mit Kupfervitriol gibt es einen in Alkohol und Aether löslichen Niederschlag. Es reducirt die Silbersalze (Ortigosa).

Eiweiss wird von Coniin sogleich coagulirt (Blyth).

Die Coniinsalze sind schwierig krystallisirbar.

Salzsaures Coniin = $C^{16}H^{15}N,HCl$ bildet rhombische Krystalle, nicht zerfliesslich (Wertheim), zerfliesslich (Liebig).

Die **Platinverbindung** = $C^{16}H^{15}N,HCl,PtCl^2$ bildet tief rothe, in Wasser leicht lösliche Säulen.

Schwefelsaures Coniin ist schwierig in Krystallen zu erhalten, bildet aber mit schwefelsaurer Thonerde einen oktaëdrischen Coniinalaun (Ortigosa).

Weingeistige HgCl-lösung bringt in weingeistiger Coniinlösung einen weissen, pulvrigen Niederschlag hervor, der sich bei'm Umrühren und Erwärmen zu einer citronengelben Masse vereinigt (nach Schwarzenbach eine dem weissen Präcipitat analoge Verbindung).

Chlor und Brom zersetzen das Coniin rasch, letzteres unter Schwärzung.

Jodtinctur fällt Coniin dunkelbraun.

Bei abgehaltener Luft lässt sich das Coniin unverändert aufbewahren; bei Luftzutritt wird es bald zersetzt, entwickelt H^3N und geht unter Bräunung in eine harzige, nicht mehr giftige Substanz über. Mit Platinchlorid gekocht, liefert das Coniin fette Stoffe, purpurfarbige Produkte und Kohlensäure (Blyth). Mit chromsauren Kali und SO^3 erwärmt, gibt es Buttersäure und Ammoniak.

Wasserfreies Coniin, mit wasserfreier salpetriger Säure behandelt, gibt nach Wertheim die Verbindung $C^{16}H^{15}N,2NO^3$,

welche bei Einwirkung von Wasser das chemisch indifferente, aber überaus giftige, ölige Azoconydrin = $C^{16}H^{16}N^{2}O^{2}$ liefert

$$(C^{16}H^{15}N,2NO^{3} + 2HO = HO,NO^{5} + C^{16}H^{16}N^{2}O^{2}).$$

Mit wasserfreier PO^{5} erhitzt, entsteht aus demselben das ölige Conylen:



$$C^{16}H^{16}N^{2}O^{2} + 2PO^{5} = 2N + 2(HO,PO^{5}) + C^{16}H^{14}.$$

Das **Conylen** = $C^{16}H^{14}$ ist eine vollkommen farblose, leicht bewegliche ätherisch-ölige Flüssigkeit, von starkem Lichtbrechungsvermögen, selbst bei Luftzutritt unverändert destillirbar. Spec. Gew. 0,7608 bei 15° C. Siedet bei 126° C. bei 738 MM. Barometerstand. Völlig indifferent gegen Pflanzenfarben. Von äusserst penetrantem Geruch, der an den des Leuchtgases und des Cyanamyls erinnert. Gefundene Dampfdichte 3,8. In Wasser ganz unlöslich, löslich in Weingeist und Aether. Gibt mit Brom das senfölartig riechende ölige Conylenbromid $C^{16}H^{14}Br^{2}$, von 1,568 spec. Gew. bei 16°,25 C.; mit Kalkhydrat behandelt, liefert dieses das flüchtige, ölige Conylenoxyd $C^{16}H^{14}O^{2}$, das einen Geruch wie Conylen besitzt, specifisch leichter als Wasser ist und zwischen 140° und 150° C. siedet (Wertheim).

Das **Conydrin** = $C^{16}H^{17}NO^{2}$ krystallisirt in glänzenden, farblosen Blättchen, riecht schierlingsartig, schmilzt bei gelinder Wärme, beginnt schon unterhalb 100° C. zu sublimiren und ist ziemlich löslich in Wasser zu stark alkalisch reagirender Flüssigkeit. Wirkt giftig, aber weniger intensiv als Coniin. Die Platinverbindung = $C^{16}H^{17}NO^{2},HCl,PtCl^{2}$ bildet hyacinthrothe, rhombische Tafeln. Mit der 3fachen Menge wasserfreier PO^{5} in einer mit H gefüllten verschlossenen Röhre auf 200° C. erhitzt, gibt das Conydrin reichlich Coniin, aus 4 Drachmen Conydrin 2½ Drachmen Coniin (Wertheim).

Nach Geiger reagirt die Lösung des aus dem Coniin durch Lufteinfluss gebildeten Harzes alkalisch und schmeckt bitter, nicht scharf.

Anwendung des Coniins. Wegen höchster Giftigkeit und mit grösster Vorsicht in sehr kleinen Dosen als Arzneimittel.

Prüfung. Sie ergibt sich aus den Eigenschaften desselben.

Alkaloïde der Solaneen.

Nicotin.

Formel = $C^{20}H^{14}N^{2}$. Aequivalent = 162. Zweisäurige Basis.

Geschichtliches. Von Reimann und Posselt 1828 entdeckt; später von Henry und Boutron-Charlard, Liebig und Gail, Barral, Schlösing, von Planta und Kékulé und Stahlschmidt untersucht.

Vorkommen. In allen Species der Nicotiana, sowohl in deren frischen als auch den getrockneten Blättern. Nach Schlösing in den bei 100° C. getrockneten, entrippten Tabakblättern von 2 Procent (Havanna) bis zu 7 (Virginien), ja 8 Procent (franz. Tabak). Im Kautabak (getrocknet angenommen) zu 8 Procent; in trockenem Schnupftabak zu etwa 2 Procent, hier als essigsaures Salz, während die frischen Blätte äpfelsaures Nicotin enthalten. Im Tabakrauche (aus den Produkten der trockenen Destillation von 1500 Grammen Virgin. Tabak erhielt Melsens 30 Grammen Nicotin). Die trockenen Tabaksblätter geben bis 18 Procent Asche; diese enthält nach Casaseca nur zufällig Spuren von Jod. Das Nicotianin von Hermbstädt ist nach Reimann und Posselt ein geschmackloses, nicht narkotisches Stearopten; nach Barral soll es hingegen, mit Kalilauge destillirt, Nicotin geben.

Darstellung.

1) Nach Reimann und Posselt. Die trockenen Tabaksblätter werden mit schwach SO^3-haltigem Wasser ausgekocht, die Abkochungen bei gelinder Wärme abgedampft, das Extract wird mit 90procentigem Weingeist ausgezogen, der Auszug mit Wasser vermischt, der Weingeist abgezogen, aus der mit Aetzkalk vermischten rückständigen Flüssigkeit ein nicotinhaltiges Wasser abdestillirt und demselben durch Schütteln mit Aether das ammoniakhaltige Nicotin entzogen. Die abgehobenen ätherischen Lösungen werden mit gepulvertem Chlorcalcium geschüttelt, darauf im Wasserbade destillirt, wo zuerst Aether und Ammoniak entweichen und in der Retorte rothbraun gefärbtes Nicotin bleibt, welches dann durch Destillation aus dem Chlorcalciumbade farbloses Nicotin liefert (Berzelius Jahresb. 1831).

2) Liebig und Gail (1836) maceriren den Tabak mit SO^3-haltigem Wasser (1 Theil HO,SO^3 auf 100 Theile Wasser) 24 Stunden lang, verdampfen den abgepressten Auszug zum Extract, destilliren solches mit starker Kalilauge und sättigen das Destillat mit geschmolzenem Aetzkali. Dabei entweicht viel H^3N und das rohe Nicotin erhebt sich als dünne, klare Schicht über die Kalilauge. Man fügt etwas Aether hinzu, um die Schicht besser abheben zu können und entfernt durch gelindes Erwärmen den Aether und das Ammoniak.

3) Liebig und Ortigosa (1842) extrahiren die Blätter mit SO^3- oder HCl-haltigem Wasser, dampfen zu Syrup ab, destilliren diesen mit $^1/_6$ Vol. starker Kalilauge, neutralisiren das nicotinhaltige Destillat mit Oxalsäure, dampfen zur Trockne, ziehen das Salz kochend mit absolutem Alkohol aus, welcher das oxalsaure Nicotin aufnimmt, destilliren den Alkohol ab, schütteln den hinterbleibenden Syrup in verschlossener Flasche mit Kalilauge und Aether, heben die ätherische Nicotinlösung ab und destilliren sie im Wasserbade. Zuerst geht Aether über, diesem folgen Aether und Wasser mit Spuren von Nicotin, dann destillirt Nicotin als farbloses, durchsichtiges, ätherisches Oel und zuletzt kommt gelblich gefärbtes Nicotin.

4) Nach Barral (1844). Die Tabaksblätter werden mit SO^3- oder HCl-haltigem Wasser ausgezogen, die Auszüge concentrirt, mit Kalkhydrat destillirt, dem Destillate wird durch Schütteln mit Aether das Nicotin entzogen, und von den abgehobenen Aetherlösungen der Aether abdestillirt. Der Rückstand wird 14 Tage lang an einem warmen Orte stehen gelassen, dann auf 140° C. erhitzt, um das Ammoniak zu verjagen, das in der Retorte Hinterbleibende mit KO,HO vermischt, im Oelbade bei 190° C. in einem langsamen Strome von H-gas destillirt und das etwas gefärbt übergehende Nicotin im H-strome rectificirt, wo es dann farblos erhalten wird.

5) Nach Schlösing (1847). Das wässrige Extract des Tabaks wird mit Weingeist von 0,844 spec. Gew. ausgezogen, von der Tinctur der Weingeist abgezogen, der noch warme Retortenrückstand mit concentrirter Kalilauge gemischt, nach dem Erkalten mit Aether tüchtig durchgeschüttelt, der abgehobenen ätherischen Nicotinlösung durch Schütteln mit concentrirter Oxalsäurelösung das Nicotin entzogen, welches in Verbindung mit Oxalsäure auf dem Boden des Glases zusammenrinnt.

Man giesst den aufschwimmenden Aether ab, wäscht die schwere Flüssigkeit mit Aether, behandelt sie mit Aetzkalilauge und Aether (unter gutem Schütteln) und destillirt die ätherische Nicotinlösung zuerst im Wasserbade, um den Aether zu entfernen, dann im Oelbade bei 140° C., um Reste von Aether, das Wasser und H^3N zu verjagen, leitet nun einen Strom von H-gas durch die Retorte und erhitzt auf 180° C., wo das Nicotin farblos übergeht.

Als Proben seiner Reinheit dienen:

1) Chlorgas, welches aus Nicotin kein Stickgas entwickeln darf, widrigenfalls enthält es H^3N;

2) in einer mit Hg gesperrten und mit wasserfreiem H-gas gefüllten Glocke aufbewahrt, darf es nichts am Gewicht verlieren, sonst enthält es H^3N, oder Aether, oder Wasser (Schlösing).

Eigenschaften. Das Nicotin ist eine farblose, wasserklar durchsichtige, dünne, ätherisch-ölige Flüssigkeit von unangenehmem, tabakartigen und stechend scharfen Geruch, der sich mit der Temperatur steigert und von anhaltend scharfem und brennenden Geschmack. Es wirkt scharf narkotisch giftig; erweitert nicht die Pupille. Noch bei — 10° C. flüssig. Spec. Gew. bei 4° C. = 1,033, bei 15° C. = 1,027, bei 30° C. = 1,018, bei 50° C. = 1,0006 und bei 101°,5 C. = 0,9424. Gef. Dampfdichte = 5,607 (Barral). Linksdrehend. Siedet im Wasserstoffgasstrome bei 180° C. (Schlösing), bei 190° C. (Barral). In einer lufthaltigen Retorte beginnt es schon bei 100° C. weisse, unerträglich scharf riechende Dämpfe zu entwickeln, dunstet bei 140° C. ab, geräth aber erst zwischen 246° und 250° C. in volles Kochen, wobei es theilweise verharzt und gefärbt überdestillirt. Bei Luftzutritt aufbewahrt, verharzt es. Mit Hülfe eines Dochtes brennt es angezündet mit leuchtender, russender Flamme. Es löst sich in Wasser in allen Verhältnissen; noch bei Gehalt dieser Lösung von 1/10000 Nicotin schmeckt sie scharf. Kalihydrat scheidet aus concentrirter wässriger Lösung das Nicotin ölig ab. Aether entzieht der wässrigen Lösung alles Nicotin. Nicotin zieht aus der Luft rasch Feuchtigkeit an. Mischt sich in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether. Wird die ätherische Nicotinlösung mit einer wässrigen Säure geschüttelt, so scheidet sich in der Ruhe alles Nicotin, mit der wässrigen Säure verbunden, aus dem Aether ab. (Nur essigsaures Nicotin bleibt im Aether gelöst.)

Das Nicotin reagirt alkalisch, bildet mit den Säuren geruchlose Salze von äusserst scharfem, brennenden Geschmack und neutralisirt sie vollkommen. Bei'm Verdampfen ihrer Lösungen verlieren sie Nicotin.

Salzsaures Nicotin = $C^{20}H^{14}N^2,2HCl$ bildet leicht zerfliessliche, flüchtige Krystalle. Nicotin erzeugt bei Annäherung eines Tropfens nicht rauchender Salzsäure weisse Nebel von salzsaurem Nicotin.

Die Platinverbindung = $C^{20}H^{14}N^2 + 2(HCl,PtCl^2)$ bildet orangegelbe Krystalle, weniger schwer löslich in Wasser, als der Platinsalmiak, unlöslich in Weingeist.

Der krystallinische weisse Niederschlag, welchen HCl in wässriger Nicotinlösung bewirkt = $C^{20}H^{14}N^2,2HgCl$.

Schwefelsaures Nicotin = $C^{20}H^{14}N,HO,SO^3$ ist syrupartig und leicht löslich in Weingeist. Essigsaures Nicotin ist syrupartig, löslich in Aether; Wasser entzieht es dem Aether. Oxalsaures und weinsaures Nicotin sind krystallisirbar und leicht löslich in Wasser. Gerbsäure und Pikrinsäure fällen das Nicotin. Ebenso $AuCl^3$ und PdCl.

Wässrige Lösung des Nicotins wird von Jodtinctur erst gelblich, dann carmoisinroth gefärbt. Chlorgas röthet das Nicotin. Auch die Lösung des Nicotins in concentrirter Schwefelsäure färbt sich langsam roth.

Lycin.

Formel = $C^{10}H^{11}NO^4$. Aequivalent = 117.

In den Blättern von Lycium barbarum von A. Husemann und W. Marmé 1863 entdeckt. Es wird aus den durch Bleiessig gefällten, filtrirten

und durch SO^3 von Bleioxyd befreiten wässrigen Abkochungen dieser Blätter durch phosphor-molybdaensaures Natron niedergeschlagen (30 Aequivalente Molybdaensäure in der nöthigen Menge NaO-lauge gelöst und 1 Aequivalent $2NaO,PO^5$ zugegeben, bildet das Reagenz).

Der Niederschlag wird noch feucht mit BaO,CO^2 oder CaO,CO^2 gemengt, im Wasserbade getrocknet und mit Weingeist ausgekocht. Bei'm Verdunsten bleibt ein syrupartiger Rückstand, der in verdünnter Salzsäure gelöst, filtrirt und eingedunstet Krystalle von salzsaurem Lycin gibt.

Wird die wässrige Lösung desselben mit kohlensaurem Silberoxyd geschüttelt und das Filtrat verdunstet, so hinterbleibt das Lycin als völlig weisse, strahlig krystall. Masse von scharfem Geschmack und neutraler Reaction.

Das Lycin zerfliesst an der Luft und löst sich in Wasser in allen Verhältnissen; in absolutem Alkohol löst es sich reichlich, in Aether ist es unlöslich. Die toxische Wirkung desselben ist nicht beträchtlich. Schmilzt über 150° C. und verkohlt bei stärkerer Hitze.

Salzsaures Lycin = $C^{10}H^{11}NO^4,HCl$, krystallisirt in rhombischen Prismen und Tafeln (Annal. Chem. Pharm. Supplementband III. 1864 und 1865 S. 245).

Atropin.

Atropium, Atropinum, Atropine.

Formel = $C^{34}H^{23}NO^6$. Aequivalent = 289.

Entdeckt von Mein (1831), Geiger und Hesse (1833). Liebig und von Planta stellten die Formel desselben fest. H. Ludwig und E. Pfeiffer erhielten 1861 aus dem Atropin durch Oxydation mit $KO,Cr^2O^6 + HO,SO^3$ Benzoësäure und eine flüchtige Basis; E. Pfeiffer spaltete später das Atropin durch Alkali in eine Säure und eine Basis; ebenso K. Kraut, der diese Spaltung gründlich untersuchte.

Vorkommen. In Wurzeln und Kraut von Atropa Belladonna und in den Samen von Datura Stramonium.

Darstellung.

a) Aus den Belladonnawurzeln.

1) Nach Mein. Im Spätherbst gegrabene Wurzeln werden getrocknet, gepulvert, mit 86—90grädigem Weingeist digerirend ausgezogen und die Tincturen mit $^1/_{24}$ vom Gewicht der Wurzeln pulvrigen Kalihydrat unter öfterem Schütteln 24 Stunden lang stehen gelassen. Die dann filtrirte Flüssigkeit wird mit verdünnter SO^3 tropfenweise versetzt, bis sie ganz schwach sauer geworden ist, der ausgeschiedene Gyps entfernt, von dem Filtrate der Weingeist bis etwas über die Hälfte abdestillirt und der Rückstand

unter Zusatz von etwas Wasser in einer Porzellanschale im Wasserbade erwärmt, bis aller Weingeist verdunstet ist. Die nöthigenfalls filtrirte Flüssigkeit wird im Wasserbade concentrirt, nach dem Erkalten mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali tropfenweise unter gutem Rühren versetzt, bis die Mischung trübe erscheint und diese einige Stunden ruhen gelassen. Das hierdurch abgeschiedene Harz (dessen weingeistige Lösung schillert, Hübschmann's Belladonnin) ist der Krystallisation des Atropins hinderlich und wird entfernt. Die klare Flüssigkeit wird von Neuem mit kohlensaurem Kali versetzt, als sie davon noch getrübt wird. Nach 12 bis 24 Stunden hat sich das Atropin in sternförmig vereinten Kryställchen abgeschieden. Dasselbe wird gesammelt, gepresst, getrocknet, mit Wasser zu Teig angerührt, wieder zwischen Papier rasch gepresst und getrocknet, dann durch Auflösen in Weingeist, Eingiessen dieser Lösung in Wasser und Hinstellen krystallisirt erhalten; durch Umkrystallisiren werden die Krystalle farblos. 12 Unzen Wurzel geben etwa 20 Gran reines Atropin.

2) Nach der hannövr. Pharm. (1861). Die frischen Wurzeln werden zerquetscht, der Saft wird ausgepresst und diese Operation unter Zusatz von etwas Wasser noch einmal wiederholt. Man lässt die vereinigten Auszüge einige Stunden ruhig stehen, giesst die klare Flüssigkeit von dem Stärkemehl ab, kocht sie im Kupferkessel einmal auf und entfernt das ausgeschiedene Albumin durch Coliren. Man bringt die Flüssigkeit in eine Flasche, setzt auf 100 Theile derselben Kalilauge bis zur alkalischen Reaction, dann 1 Theil Chloroform hinzu und schüttelt in der verschlossenen Flasche wiederholt tüchtig durch. Das abgelagerte Chloroform wird mittelst des Scheidetrichters getrennt und mit einer gleichen Menge frischen Chloroforms dieselbe Behandlung wiederholt. Die vereinigten Chloroformmengen werden filtrirt und im Wasserbade destillirt. Der Rückstand wird in starkem Weingeist gelöst, die Lösung mit gereinigter Thierkohle erhitzt und die heiss filtrirte Flüssigkeit verdunsten gelassen, wo das Atropin krystallisirt.

b) Aus dem Belladonnakraute.

1) Nach Geiger und Hesse. Man löst Belladonnaextract in Wasser, filtrirt, versetzt mit überschüssigem Aetznatron und

schüttelt mit Aether, den man nach dem Abheben erneuert. Der erste ätherische Auszug lässt bei'm Verdunsten gelbliches, der zweite grünliches Atropin. Aetherweingeist entzieht dem Extracte noch etwas Atropin, das man durch Lösen in verdünnter SO^5, Zusatz von NaO und Schütteln mit Aether reinigt. Zur Entfernung von Fett und Chlorophyll löst man das Atropin in verdünnter SO^3, digerirt mit Thierkohle, fällt das Filtrat mit NaO-lauge, sammelt den Niederschlag, löst ihn in kochendem Wasser und lässt krystallisiren.

2) Nach Rabourdin. Die kurz vor dem Blühen gesammelte Pflanze wird frisch zerquetscht, der Saft ausgepresst, auf 80° bis 90° C. erhitzt, vom geronnenen Eiweiss abfiltrirt, nach dem Erkalten für jedes Liter desselben mit 4 Grammen Aetzkali und 30 Grammen Chloroform versetzt und tüchtig geschüttelt. Nach einigem Stehen wird das mit Atropin beladene grünlich gefärbte Chloroform gesammelt, mit Wasser gewaschen und destillirt. Der Rückstand wird in SO^3-haltigem Wasser gelöst, die filtrirte Lösung mit kohlensaurem Kali vermischt und das abgeschiedene Atropin aus Weingeist umkrystallisirt. 30 Gramme Belladonnaextract geben 0,150 Gramme Atropin (Rabourdin 1850).

c) Aus den Stechapfelsamen (von Datura Stramonium).

Diese müssen zur Gewinnung des Atropins (sogenannten Daturins) anhaltend mit Weingeist ausgekocht werden. Sonst wie bei Belladonnaextract.

Wegen der Leichtigkeit, mit welcher sich das Atropin in Berührung mit Wasser, mit wässrigen Alkalien oder Magnesia usta, schon bei gewöhnlicher Temperatur und an der Luft binnen kurzer Zeit (noch rascher in der Wärme) verändert, seine Krystallisirbarkeit einbüsst, sich färbt, widrig riechend und leicht löslich in Wasser wird, müssen die Arbeiten damit möglichst beschleunigt werden (Geiger).

Eigenschaften des Atropins. Luftbeständige, büschel- und sternförmig vereinigte, farblos durchsichtige oder weisse, seideglänzende Säulen und Nadeln oder farblos durchsichtige, glasähnliche Masse, specifisch schwerer als Wasser. Im unveränderten Zustande geruchlos (das unreine riecht höchst widerlich). Schmeckt äusserst widerlich bitter, mit kratzend scharfem, gleichsam metal-

lischen Nachgeschmack. Wirkt höchst giftig. (Erzeugt Zusammenziehung des Schlundes, Trockenheit im Munde, Schwindel, heftiges Kopfweh, tödtet aber langsamer als Coniin. Nach Vergiftung mit Stramonium findet sich Atropin, sogenanntes Daturin, im Harn.) Die wässrige Lösung des Atropins ist ein vortreffliches Mittel zur Erweiterung der Pupille; $\frac{1}{1000}$ Gran ist hierzu ausreichend und grössere Mengen desselben bewirken eine solche Erweiterung 2 bis 10 Tage andauernd, das schwefelsaure und salzsaure Atropin ebenfalls; 1 Theil Atropinsalz kommt in seiner Wirkung etwa 200 Theilen Belladonnaextract oder 600 Theilen Belladonnakraut gleich (Geiger). Es schmilzt bei 92° C. zu klar durchsichtiger Masse, die bei 140° C. einem Theile nach unzersetzt (als Firniss oder als Nadelsterne) sublimirt, grossentheils aber zersetzt wird. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser wird ein kleiner Theil desselben verflüchtigt. Löst sich in 280—500 Theilen (nach von Planta in 299 Theilen) kalten und in 30—58 Theilen siedenden Wasser; überschüssiges Atropin schmilzt in kochendem Wasser zum Oel. Löslich in 8 Theilen kalten Weingeist (Geiger und Hesse), es löst sich darin fast in jedem Verhältniss (von Planta); in 25—63 Theilen kalten und 6 Theilen siedenden Aether. Die gesättigten alkoholischen und ätherischen Lösungen erstarren bei'm Erkalten zu wasserhell durchsichtigen Gallerten. Das Atropin wird diesen Lösungen durch Thierkohle entzogen. 1 Theil Atropin löst sich in 2—3 Theilen Chloroform. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt es, entwickelt benzoësäureartig riechende Dämpfe, entzündet sich und verbrennt vollständig.

In Säuren löst sich das Atropin leicht auf und gibt Salze, die schwierig krystallisiren, widerlich scharf und bitter schmecken und giftig wirken.

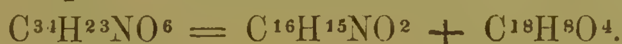
Salzsaures Atropin = $C^{34}H^{23}NO^{6},HCl$ krystallisirt in luftbeständigen, strahlig gruppirten, glänzenden Nadeln (Liebig).

Schwefelsaures Atropin = $C^{34}H^{23}NO^{6},HO,SO^{3}$, wird als sternförmige, atlasglänzende Krystalle erhalten, wenn Atropin nicht völlig durch SO^{3} neutralisirt wird (Geiger und Hesse).

Atropin, in der eben hinreichenden Menge verdünnter Salpetersäure gelöst, gibt eine farblose, nicht schillernde Lösung, die gefällt wird: durch Jodwasser kermesbraun, durch KJ,HgJ käsig weiss, durch $AuCl^{3}$ gelb ($C^{34}H^{23}NO^{6},HCl,AuCl^{3}$ bildet schwefelgelbe Krystalle), durch Kalilauge milchig weiss, löslich im

Ueberschuss, durch Salmiak nicht wieder fällbar, durch Gerbsäure käsig weiss, durch Pikrinsäure gelb. Nicht gefällt durch Fe^2Cl^3, Jodsäure, Schwefelcyankalium. Quecksilberchlorid gibt nur in concentrirter Atropinlösung einen pflasterartig zusammenbackenden Niederschlag, ebenso Platinchlorid.

Concentrirte Schwefelsäure löst Atropin ohne Färbung, bei'm Erwärmen unter Röthung und Schwärzung. Kocht man Atropin mit saurem chromsauren Kali und verdünnter Schwefelsäure, so färbt sich das Gemisch grün, mit den Wasserdämpfen entweicht Benzoësäure und Kali entwickelt aus dem Rückstande alkalische Dämpfe von Häringsgeruch. Mit Barytwasser erhitzt, spaltet sich nach K. Kraut das Atropin in das basische Tropin $C^{16}H^{15}NO^2 + HO$ und in Atropasäure $C^{18}H^8O^4$ nach der Gleichung:



$$C^{34}H^{23}NO^6 = C^{16}H^{15}NO^2 + C^{18}H^8O^4.$$

Das **Tropin** = $C^{16}H^{15}NO^2$ krystallisirt aus wasserfreiem Aether in farblosen Tafeln, die bei 61°,2 C. schmelzen. Das Hydrat $C^{16}H^{15}NO^2 + HO$ ist eine weisse Krystallmasse, kalt geruchlos, bei'm Erwärmen und Schmelzen entwickelt es riechende Dämpfe. Bei etwa 230° C. destillirt es als Oel über, das anfangs terpenthinartig sich verdickt, dann wieder krystallinisch erstarrt. Reagirt alkalisch. Löst sich sehr leicht in Wasser und Weingeist, etwas weniger leicht in Aether. Bildet mit Säuren schön krystallisirende Salze. Die wässrige Lösung des salzsauren Tropins wird durch $AuCl^3$ und HgCl gefällt.

Die **Atropasäure** = $C^{18}H^8O^4$ = $HO,C^{18}H^7O^3$ (isomer mit Zimmtsäure) bildet farblose Krystalle, die bei 106°,5 C. schmelzen, unzersetzt destillirbar, aber nicht mit den Wasserdämpfen zu verflüchtigen. Ihre Dämpfe reitzen zum Husten. Löst sich in 692,5 Theilen Wasser von 19°,1. Ihre neutralen Salze fällen nicht die Manganoxydsalze. Mit KO,Cr^2O^6 und SO^3 erhitzt, liefert sie Benzoësäure (K. Kraut).

Nach W. Lossen spaltet sich das Atropin auch bei Behandlung mit heisser concentrirter Salzsäure in Atropasäure und Tropin.

Anwendung. Das Atropin und sein schwefelsaures Salz werden mit höchster Vorsicht in sehr kleinen Dosen innerlich und äusserlich (zur Erweiterung der Pupille) angewendet.

Prüfung. Sie ergibt aus den Eigenschaften desselben.

Belladonnin.

Von Fr. Hübschmann 1858 entdeckt. Es begleitet das Atropin in Atropa Belladonna und bildet das die Krystallisation des Atropins erschwerende „Harz" (vergl. oben Mein's Methode der Atropingewinnung). Das rohe Atropin wird in saurem Wasser gelöst, die Lösung zur Abscheidung eines blau schillernden Stoffes mit kohlensaurem Natron genau neutralisirt und filtrirt, dann zum Filtrat auf's Neue NaO,CO^2 zugefügt, so lange sich noch eine harzig-ölig zusammenfliessende Masse (das Belladonnin) abscheidet. Sobald die Ausscheidung pulverig zu werden anfängt, unterbricht man den Zusatz des NaO,CO^2, weil bei diesem Punkte Atropin sich ausscheidet. Die harzige Masse wird mit Wasser gewaschen, in saurem Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt, das Filtrat mit NaO,CO^2 gefällt, der

Niederschlag in Aether gelöst und dieser verdunstet, wo reines Belladonnin hinterbleibt.

Eigenschaften. Farblose bis gelbliche, schwer eintrocknende, alsdann gummiartig-amorphe Masse von brennend scharfem, nur wenig bitteren Geschmack, dem einige Schluckbeschwerden nachfolgen. Auf Platinblech erhitzt, wird es flüssig, erhebt sich unter Zersetzung in dicken, weissen, den Geruch nach Hippursäure verbreitenden Nebeln, ohne Kohle zu hinterlassen. Löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, leicht in Säure, die es vollständig sättigt. Seine alkoholische Lösung reagirt alkalisch. Gerbsäure fällt die wässrige, Goldchlorid und KJ + J fällen die wässrig-weingeistige Lösung des Belladonnins.

Das **Stramonin**, von Trommsdorff in Datura Stramonium gefunden (Arch. Pharm. 1839, XVIII. 80) ist kein Alkaloïd, sondern ein über 180° C. schmelzendes, indifferentes, krystallisirbares Harz.

Hyoscyamin, von Geiger und Hesse 1833 im Kraute und den Samen von Hyoscyamus niger entdeckt, ist in ähnlicher Weise, wie das Atropin darzustellen (s. Geiger's Handb. d. Pharm. 5. Aufl. I. 1203). Es krystallisirt in geruchlosen, weissen, seideglänzenden Nadelbüscheln und ist leichter in Wasser löslich, als Atropin. (Mitunter erhält man es amorph, leicht löslich in Wasser, gefärbt von betäubend widerlichem, tabakähnlichen Geruch.) Schmeckt sehr widerlich, beissend tabakähnlich und wirkt höchst giftig. Die geringste Menge desselben ins Auge gebracht, bewirkt starke und lange anhaltende Erweiterung der Pupille. Schmilzt bei gelinder Wärme wie Oel und lässt sich bei vorsichtiger Erhitzung grösstentheils unverändert überdestilliren, wobei es farblose Dämpfe gibt. Mit Wasser anhaltend gekocht, verflüchtigt sich nur ein geringer Theil desselben. Die wässrige Lösung reagirt stark und bleibend alkalisch. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit wässrigen fixen Alkalien erhitzt, wird das Hyoscyamin unter H^3N-bildung zerlegt. Gibt mit den Säuren neutrale kryst. Salze, die ebenso giftig wirken, wie reines Hyoscyamin. Das Hyoscyamin wird aus wässriger Lösung durch Jodtinctur braun, durch $AuCl^3$ gelblich, durch Gerbsäure weiss gefällt, nicht durch Platinchlorid.

Solanin.

Formel = $C^{86}H^{70}NO^{32}$. Aequivalent = 856.

Entdeckt 1821 von Desfosses; am genauesten von Zwenger und Kind (1861 und 1862) untersucht, welche die Formel desselben feststellten. die erkannten schon (Ann. Chem. Pharm. Febr. 1859) die Glykosidnatur Ses Solanins, welche auch Otto Gmelin (a. a. O. Mai 1859) constatirte.

Vorkommen. In den Beeren von Solanum nigrum, S. tuberosum und S. Dulcamara, sowie in den Blättern des letzteren (Desfosses); in den Früchten von S. verbascifolium (Payen und Chevallier); in den giftigen Früchten von Solanum mammosum (Pelletier und Morin); in den Kartoffelkeimen (Baup, H. Wackenroder, J. Otto), in dem Kartoffelkraute und in den Kartoffeln (Baumann). Aus 10 Kilogr. frischen Kartoffelkeimen erhielt H. Ludwig nach Wackenroder's Methode 1,4 Gramme Solanin; Baumann aus 1,5 Kilogramme frischem Kartoffelkraut, im Juli gesammelt, 0,10 Gramme und aus 2 Kilogr. kleinen Julikartoffeln 0,01 Gramme Solanin.

Darstellung.

1) Nach Desfosses (siehe Berzelius Jahresb. II. 114).

2) Nach Payen und Chevallier (J. Otto, Journ. für prakt. Chemie Bd. I. 1834 und Ann. Pharm. VII. 1833, XXVI. 1838).

3) Nach Reuling (Ann. Pharm. XXIX. 225, 1839).

4) Nach H. Wackenroder (Arch. Pharm. 1843, XXXIII. 59).

5) Nach Zwenger und Kind (Ann. Chem. u. Pharm. CXVIII. 129 und CXXIII. 341).

6) Nach Kromayer (Arch. Pharm. Mai 1863) werden die im Frühjahre gesammelten Kartoffelkeime im Steinmörser zerstossen, der Brei wird gut ausgepresst, die durch Absetzen geklärte Flüssigkeit mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction versetzt, der entstandene Niederschlag gesammelt, gewaschen, getrocknet, zerrieben und mit Weingeist ausgekocht. Der heiss filtrirte, bräunliche Auszug erstarrt bei'm Erkalten zu dicker Gallerte, die man auf einem Filter abtropfen lässt und zwischen Fliesspapier presst. Das Auflösen in heissem Weingeist und Auspressen der nach dem Erkalten erhaltenen Gallerte, muss 3—4mal wiederholt werden, ehe man erreicht, dass die weingeistige Lösung bei sehr langsamen Erkalten in zugestopfter Flasche feine Krystallnadeln von Solanin ausscheidet. (Die Mutterlaugen geben an Aether nur Wachs, kein Solanin mehr ab.)

Die ausgepressten Kartoffelkeime werden nun mit schwefelsäurehaltigem Wasser (1 Theil HO,SO^3 auf 400 Theile Wasser) an einem kühlen Orte 24 Stunden lang macerirt, der abgepresste, durch Absetzen geklärte Auszug wird mit Kalkmilch bis zur bleibenden alkalischen Reaction vermischt und der Niederschlag wie angegeben behandelt. Auch hier erstarrt der heiss bereitete weingeistige Auszug zu einer opodeldocähnlichen Masse. Man presst sie zwischen Fliesspapier und erwärmt sie mit Benzin, worin sie sich ziemlich leicht löst. Bei freier Verdunstung der Lösung bildet sich eine Gallerte, aus welcher später reichliche Krystalle von Solanidin ausblühen, die sich theils mechanisch von der hornartigen Solaninmasse trennen lassen, theils chemisch durch Behandlung mit Aether, worin sie sich lösen.

Das hornartig gewordene Solanin liefert bei'm Kochen mit verdünnter Salzsäure reichliche Mengen von Solanidin, dessen schwer lösliches salzsaures Salz sich abscheidet. Man löst es in Weingeist, versetzt die Lösung mit überschüssigem Ammoniak und kryst. das gallertartig abgeschiedene Solanidin aus heissem Weingeist, zuletzt aus Aether (Kromayer).

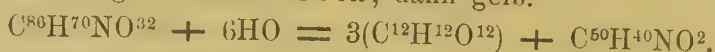
Das Solanidin ist in den Kartoffelkeimen noch nicht vorhanden, sondern entsteht erst bei Einwirkung von verdünnter SO^3 oder HCl in der Wärme, ja schon bei gewöhnlicher Temperatur, weshalb nach den früheren Methoden stets ein Gemenge von Solanin und Solanidin erhalten wurde.

Das Solanin kann (nach Zwenger und Kind) erst dann als rein betrachtet werden, wenn es sich in kalter, mässig concentrirter Salzsäure leicht und vollständig ohne Trübung löst; bleibende Trübung deutet auf einen Gehalt an Solanidin.

Eigenschaften des Solanins. Aus alkoholischer Lösung krystallisirt es in äusserst feinen, weissen, seideglänzenden Nadeln (mikroskopischen, rechtwinkelig 4seitigen Prismen) Aus der wässrigen Lösung seiner Salze wird es durch wässriges KO,NaO oder H^3N als weisse Gallerte gefällt, die getrocknet hornartig wird. Es schmeckt schwach bitter und etwas brennend, ist beinahe unlöslich in Wasser und Aether, in kaltem Weingeist nur wenig, in siedendem Weingeist leichter löslich.

Reagirt auf geröthetes Lacmuspapier ausserordentlich schwach alkalisch. Schmilzt bei 235° C., erstarrt erkaltet amorph; stärker erhitzt, riecht es nach gebranntem Zucker und unter den flüchtigen Zersetzungsprodukten findet sich Solanidin. Kochende Kalilauge zersetzt das Solanin nicht. Es reducirt bei Trommer's Probe kein Cu^2O; aber AgO,NO^5 und $AuCl^3$ werden durch dasselbe reducirt. Mit Ueberschuss von verdünnter Salzsäure oder verd. Schwefelsäure erwärmt, zerfällt das Solanin mit ausserordentlicher Leichtigkeit in krystallisirbaren Krümelzucker und in basisches Solanidin $C^{50}H^{40}NO^2$, welches mit

HCl oder SO^3 zu schwer löslichem Salz verbunden sich ausscheidet. Bei stärkerer Concentration tritt diese Spaltung schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Concentrirte Salzsäure zerlegt nach 4—5 Tagen das Solanin in Zucker, Solanidin und in das basische Solanicin $C^{50}H^{39}NO$ (vom Solanidin durch — HO unterschieden). Bei Anwendung concentrirter SO^3 färbt sich dabei die Flüssigkeit schön roth, dann gelb.



$$C^{86}H^{70}NO^{32} + 6HO = 3(C^{12}H^{12}O^{12}) + C^{50}H^{40}NO^2.$$

Concentrirte Salpetersäure löst das Solanin farblos auf, bald jedoch färbt sich die Lösung prachtvoll bläulichroth und scheidet dann braunes Harz ab.

Das Solanin gibt mit Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure amorphe Salze; das salzsaure Salz = $C^{86}H^{70}NO^{32},HCl$, das normale schwefelsaure Salz = $C^{86}H^{70}NO^{32},HO,SO^3$ und das saure Salz = $C^{86}H^{70}NO^{32} + 2(HO,SO^3)$.

Oxalsaures Solanin = $2(C^{86}H^{70}NO^{32}) + (2HO,C^4O^6) + 14HO$ bildet farblose Krystalle. Die gelbe, amorphe Platinverbindung = $C^{86}H^{70}NO^{32},HCl,PtCl^2$.

Selbst die normalen Solaninsalze reagiren sauer. Aether fällt sie aus der weingeistigen Lösung. Von sehr wenig Wasser werden sie leicht gelöst, auf Zusatz von mehr Wasser tritt (namentlich bei'm Erwärmen) Zersetzung ein und es fällt flockiges Solanin nieder. Die Solaninsalze schmecken bitter und stark brennend (Zwenger und Kind).

Wässrige Jodlösung färbt selbst die verdünntesten Solaninlösungen sogleich bräunlich; ein Jodkrystall umgibt sich in concentrirterer Solaninlösung mit einer braunen syrupartigen Flüssigkeit (Otto).

Solanidin.

Formel = $C^{50}H^{40}NO^2$. Aequivalent = 370.

Krystallisirt aus weingeistiger oder ätherischer Lösung in sehr feinen, weissen, seideglänzenden Nadeln; die alkoholische Lösung schmeckt bitter und etwas adstringirend und reagirt etwas stärker alkalisch, als die des Solanins. Aus seinen Salzlösungen wird es durch KO, NaO und H^3N gallertartig weiss gefällt. Wird nur von siedendem Wasser in geringer Menge aufgenommen. Schmilzt erst jenseits 200° C. und erstarrt erkaltet krystallinisch. Rasch und bei Luftwechsel erhitzt, sublimirt es unzersetzt, bei langsamer Erhitzung färbt es sich gelb bis röthlich. Verdünnte SO^3 färbt es nach einiger Zeit vorübergehend bläulichroth, concentrirte HO,SO^3 löst es mit dunkelrother Farbe.

Die normalen Solanidinsalze reagiren kaum oder nur schwach sauer, schmecken stark bitter und adstringirend und zeichnen sich durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser und Säuren aus.

Salzsaures Solanidin = $C^{50}H^{40}NO^2,HCl$ bildet farblose, rhombische Säulen, sehr wenig löslich in Wasser und Salzsäure, beinahe gar nicht in Aether, leicht löslich in heissem Weingeist. Schmilzt und sublimirt unzersetzt (Zwenger und Kind).

Fügt man zu weingeistiger Solanidinlösung braunes Jodwasser, so entfärbt sich die Mischung anfangs, aber bei weiterem Jodwasserzusatz entsteht ein gelbbrauner, flockiger Niederschlag; Solaninlösung wird nicht gefällt, nur braun gefärbt (Kromayer).

Solanicin = $C^{50}H^{39}NO$ (Zwenger und Kind. Ann. Chem. u. Pharm. Sept. 1862). Es bildet eine amorphe gelbliche Masse, gibt mit Salzsäure das Salz $C^{50}H^{89}NO.HCl$, gelb, amorph und von bittrem, adstringirenden Geschmack.

Dulcamarin (Wittstein).

Die Darstellung desselben siehe in Wittstein's Anleitung zur Darstellung pharm. Präparate 1857, 3. Aufl. S. 322. Sie gründet sich auf die Fällbarkeit desselben durch Gerbsäure aus dem in Wasser gelösten Weingeistextracte der Bittersüssstengel (von Solanum Dulcamara). Das gesammelte gerbsaure Dulcamarin wird mit frischgefälltem Bleioxyd gemengt (für 6 Pfund Stip. Dulcamar. eine heisse wässrige Lösung von 16 Unzen Bleizucker, gefällt durch eine Kalkmilch aus 2 Unzen Aetzkalk und ausgewaschen), eingetrocknet und mit Weingeist von 90 Volumen-Procent ausgekocht, welcher das Dulcamarin auszieht und bei'm Verdampfen hinterlässt (kaum 1 Drachme aus 6 Pfund Bittersüssstengeln).

Eigenschaften. Zu gelblich weissem Pulver zerreibliche, blassgelbe, harzig spröde, luftbeständige, amorphe Masse, von anfangs sehr bittrem, hintennach anhaltend süssen Geschmack, trocken ohne Geruch, mit Wasser benetzt und erwärmt vom Geruch des Bittersüssaufgusses. Verliert bei 100° C. 8 Procent Wasser, schmilzt über 200° C. und zersetzt sich in stärkerer Hitze. Löst sich in 1075 Theilen Wasser zu neutraler, durch Gerbsäure fällbarer Flüssigkeit. Löslich in 10 Theilen 90grädigen Weingeist, zu schwach alkalisch reagirender Flüssigkeit, fällbar durch HgCl und $PtCl^2$. Löslich in 1440 Theilen Aether. Leicht löslich in Säuren; in Aetzammoniak quillt es nur auf.

Alkaloïde der Ranunculaceen.

Aconitin.

Formel = $C^{60}H^{47}NO^{14}$ (von Planta). Aequivalent = 533. Entdeckt 1833 von Ph. L. Geiger und Hesse.

Vorkommen. In den Wurzelknollen und Blättern von Aconitum Napellus, A. neomontanum und A. Lycoctonum, zugleich mit Aconellin, Napellin und wenig bekannten scharfen Stoffen. Nur die Species der Gattung Aconitum, welche einen scharfen Geschmack besitzen, können mit Vortheil zur Darstellung des Aconitins benutzt werden.

Darstellung nach Geiger und Hesse. Die getrockneten Blätter von Aconitum Napellus werden mit Weingeist ausgezogen, die Auszüge mit Kalkhydrat geschüttelt, filtrirt, die Filtrate mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, abermals filtrirt und destillirt. Der Retortenrückstand wird mit Wasser verdünnt, bei gelinder Wärme concentrirt, bis aller Weingeist entfernt

ist, die erkaltete Flüssigkeit filtrirt und mit kohlensaurem Kali vermischt. Der erhaltene Niederschlag wird gesammelt, zwischen Fliesspapier gepresst, in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt und das mit Wasser versetzte Filtrat eingedunstet. Das hinterbleibende Aconitin reinigt man durch Lösen in verdünnter Schwefelsäure, Fällen mit Aetzkalk, Ausziehen des gesammelten Niederschlags mit Aether, Abdestilliren des Aethers vom Auszuge, Auflösen des Rückstandes in Weingeist und Verdampfen der mit etwas Wasser versetzten weingeistigen Lösung, wo reines Aconitin hinterbleibt. Bei allen Operationen muss starke Erwärmung vermieden werden, weil durch eine solche das Aconitin verändert wird.

Von Planta reinigt dasselbe durch Auflösen in Aether, Verdunsten, Auflösen des Rückstandes in absolutem Alkohol, langsames Eingiessen der Lösung in einem dünnen Strahle in beständig umgerührtes kaltes Wasser, Sammeln der weissen Aconitinflocken, Waschen derselben mit Wasser und Trocknen bei gelinder Wärme.

Die hannövr. Pharm. (1861) lässt frisches Kraut von Aconitum Napellus möglichst fein zerstampfen, auspressen, den Rückstand nochmals mit Wasser zu Brei stossen, pressen und diese Operation noch einmal wiederholen. Durch Aufkochen, Absetzen und Coliren wird aus den vereinigten Auszügen das Albumin entfernt, dann Aetzkalk bis zur alkalischen Reaction hinzugemischt und die Flüssigkeit mit Aether geschüttelt. Der Aether wird getrennt und das Durchschütteln mit Aether einige Male wiederholt. Von den Auszügen wird der Aether abdestillirt und der Rückstand mit etwas Wasser und verdünnter SO^3 bis zur schwach sauren Reaction versetzt. Aus der filtrirten Lösung fällt man das Aconitin durch kohlensaures Kali, sammelt und trocknet es bei gelinder Wärme. Von anhängendem Napellin reinigt Hübschmann das Aconitin durch Behandlung mit sehr kleinen Mengen absoluten Aethers, welcher das Aconitin löst, aber das Napellin nicht mit aufnimmt.

In der Wurzel von Aconitum Napellus findet sich neben Aconitin ein dem Narkotin ähnliches, vielleicht damit identisches Alkaloïd, welches die Entdecker T. und H. Smith Aconellin nennen. Aus der schwefelsauren Lösung des rohen Aconitins dieser Wurzeln wird das Aconellin durch fractionirte Fällung

mit kohlensaurem Natron zuerst gefällt und später aus der noch schwach sauren Mutterlauge durch überschüssiges NaO,CO^2 das Aconitin. Die Methode von Hottot und Liégeois zur Aconitindarstellung siehe in Will's Jahresb. f. 1863. Sie reinigen die saure Aconitinlösung durch Schütteln mit Aether von allem Oel, fällen es dann mit MgO und entziehen es der Mischung durch Schütteln derselben mit Aether.

Eigenschaften. Die weissen Flocken des frischgefällten Aconitins trocknen zu einer amorphen, glasglänzenden, farblos durchsichtigen, luftbeständigen, festen Masse ein, die zerrieben ein weisses Pulver gibt. Geruchlos, von bitterem, hintennach scharfen und kratzenden Geschmack, doch bei Weitem nicht von der tagelang anhaltenden brennenden Schärfe des frischen Herb. Aconiti, welches Betäubung der Zunge veranlasst. Dem rohen Aconitin hängt jene Schärfe sehr innig an und kann ihm nur durch wiederholtes Binden an eine Säure und Zerlegung durch eine Basis benommen werden. Aber auch das kaum noch scharf schmeckende Aconitin wirkt höcht giftig, gleich dem scharf schmeckenden. Schmilzt bei 85° C. und verliert dabei 25% Wasser (Hottot und Liégeois); bei 120° C. beginnt es sich zu zersetzen. Löst sich in 150 Theilen kalten und 50 Theilen siedenden Wasser, (kaum löslich in Wasser nach Hottot und Liégeois) leicht in Alkohol, Aether und Chloroform.

Die Lösungen reagiren alkalisch. Aconitin sättigt die Säuren völlig und bildet damit unkrystallisirbare Salze von bittrem und scharfen Geschmack und sehr giftiger Wirkung. Sie lösen sich alle in Wasser und Weingeist.

Salzsaures Aconitin = $C^{60}H^{47}NO^{14} + 2HCl$. Die Lösung desselben wird durch Goldchlorid gefällt $= C^{60}H^{47}NO^{14},HCl,AuCl^3 + 2HO$. Sie gibt ferner Fällungen mit KO,H^5N und KO,CO^2, die Niederschläge sind wenig löslich im Ueberschuss der Alkalien. Auch $KCyS^2$, HgCl, Gerbsäure und Pikrinsäure fällen das Aconitin. Keine Fällung durch $PtCl^2$, kohlensaures H^4NO, 2fach kohlensaures NaO und $2NaO,HO,PO^5$.

Concentrirte Schwefelsäure färbt sich durch Aconitin erst gelblich, dann violettroth.

Das von Hübschmann 1852 entdeckte Napellin ist ebenfalls amorph, schmeckt auch bitter, hintennach brennend, ist aber schwerer löslich in Aether, leichter löslich in ammoniakalischem Wasser und im wässrigen Weingeist als das Aconitin, jedoch wie dieses löslich in absolutem Alkohol und stark alkalisch.

Helleborin (kein Alkaloïd, sondern ein scharfes Glykosid)*).

Bastick hatte (1853) angegeben, dass die Wurzel von Helleborus niger ein Alkaloïd enthalte und dieses Helleborin genannt. Nach Aug. Husemann und W. Marmé (Ann. Chem. Pharm. Juli 1865) enthalten aber die Wurzeln von Helleborus niger und H. viridis keine Alkaloïde, sondern zwei stickstofffreie Glykoside, das Helleborin und das Helleboreïn.

Das Helleborin $= C^{72}H^{42}O^{12}$ bildet weisse Nadeln, die in Wasser unlöslich und deshalb fast geschmacklos sind, aber in weingeistiger Lösung ausserordentlich scharf und brennend schmecken. Es färbt concentrirte Schwefelsäure prachtvoll hochroth. Tagelang mit verdünnter SO^3 gekocht, oder einige Stunden lang mit syrupdicker Chlorzinklösung erhitzt, spaltet es sich in Zucker und Helleboresin $C^{60}H^{38}O^8$, ein geschmackloses weisses Harz.



$$C^{72}H^{42}O^{12} + 8HO = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{60}H^{38}O^8.$$

Das Helleborin ist ein starkes Narkoticum, energischer als das folgende.

Das Helleboreïn $= C^{52}H^{44}O^{30}$ krystallisirt in warzig gruppirten weissen Nadeln von süsslichem Geschmack, leicht löslich in Wasser, reichlich im gewöhnlichen Weingeist, gar nicht in Aether, Mit verdünnter HCl oder SO^3 gekocht, scheidet es veilchenblaue Flocken von Helleboretin $C^{28}H^{20}O^6$ aus und die Lösung enthält Traubenzucker.



$$C^{52}H^{44}O^{30} = 2(C^{12}H^{12}O^{12}) + C^{28}H^{20}O^6.$$

Das Helleboretin ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser und Aether, mit violetter Farbe löslich in Weingeist.

Während das Helleboreïn in Gaben von 0,3 Grammen ausgewachsene Katzen tödtet, wirkt das Helleboretin nicht giftig.

Delphinin.

Formel $= C^{48}H^{35}NO^4$ (J. Erdmann). Aequivalent $= 369$.

Entdeckt 1819 von Brandes, sowie von Lassaigne und Feneulle. Später von Henry und Couërbe, zuletzt von J. Erdmann untersucht.

Vorkommen. Als saures äpfelsaures Salz in den Samen von Delphinium Staphisagria, begleitet von Staphisaïn. Nach J. Erdmann geben 6 Pfund Samen etwa 3 Gramme Delphinin (Arch. Pharm. Januar 1864).

Darstellung. Die grauen und bräunlichen (nicht die schwarzen) Samen werden zerkleinert und mit siedendem Weingeist ausgezogen. Der Weingeist wird von den Auszügen abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, das Filtrat mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag gesammelt, in siedendem Weingeist gelöst, die Lösung durch Thierkohle entfärbt und das Filtrat eingedunstet. Der Rückstand (Delphinin, Staphisaïn und Harz) wird in SO^3-haltigem Wasser gelöst, die Lösung tropfenweise mit Salpetersäure versetzt, wodurch ein röthlichbraunes bis schwarzes Harz gefällt wird. Nach 24 Stunden Ruhe giesst man die fast farblos gewordene Lösung vom Harz-Niederschlage in ein anderes Gefäss ab, mischt sie mit sehr verdünnter Kalilauge, löst den erzeugten Niederschlag nach gutem Waschen und Trocknen in absolutem Alkohol und dampft die Lösung ein. Die hinterbleibende harzartige, schwachgelbliche, stark alkalische Masse wäscht man mit kaltem Wasser, trocknet sie wieder und behandelt sie dann mit Aether, welcher Delphinin aufnimmt und Staphisaïn ungelöst lässt. Bei'm Verdunsten des Aethers hinterbleibt das Delphinin.

---

*) Erst nach dem Druck der Gruppe Extractivstoffe aufgenommen, zu denen es gezählt werden muss.

Eigenschaften des Delphinins. Aus alkoholischer Lösung erhält man dasselbe bei langsamer Verdunstung in zarten rhomboëdrischen Krystallen; gewöhnlich erscheint es als harzähnlich amorphe, schwach gelbliche, zu weissem Pulver zerreibliche Masse. Riecht schwach nach Ambra, sein Staub erregt heftiges Niesen und Augenentzündung (Ueberschläge von lauwarmer Milch lindert dieselbe); schmeckt unerträglich scharf und anhaltend brennend. Schmilzt bei 120° C. und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Beinahe unlöslich in Wasser, dieses nimmt aber den Geschmack desselben an. Löst sich in 10 Theilen 80grädigen Weingeist bei 15° C., weit leichter in siedendem Wasser; die Lösung bläut geröthetes Lacmuspapier und grünt Veilchensaft. Leichtlöslich in Aether, ätherischen und fetten Oelen. Chlor färbt das Delphinin bei 150° C. erst grün, dann dunkelbraun. Die Delphininsalze sind meistens leicht löslich, zum Theil zerfliesslich; sie schmecken ausserordentlich scharf und bitter. Sie werden gefällt durch KO,H^3N, kohlensaures Ammoniak, NaO,HO,C^2O^4, der weisse flockige Niederschlag ist nur höchst wenig löslich im Ueberschuss der Fällungsmittel; ferner durch $2NaO,HO,PO^5$, durch HgCl, $AuCl^3$ und Pikrinsäure.

Die gelblichweisse Platinverbindung = $C^{48}H^{36}NO^4,HCl,PtCl^2$.

Das Staphisaïn = $C^{48}H^{33}N^2O^6$ ist eine schwach gelbe, amorphe Masse, die erst bei 200° C. schmilzt, leicht löslich in Weingeist, unlöslich in Aether. Wasser nimmt davon nur einige Tausendtheile auf und erlangt dabei einen scharfen Geschmack. Löslich in Säuren, ohne sie zu neutralisiren. Salpetersäure verwandelt das Staphisaïn in ein sauerreagirendes, bitterschmeckendes Harz. (Couërbe 1835).

Alkaloïde aus Veratreen.

Hierher Veratrin, Sabadillin und Jervin; das früher als Alkaloïd betrachtete Colchicin gehört zu den nicht basischen Bitterstoffen (s. S. 718).

Veratrin.

Veratrium, Veratrinum, Veratrina, Veratrine.

Formel = $C^{64}H^{52}N^2O^{16}$ (G. Merck). Aequivalent = 592.

Entdeckt 1818 von Meissner (von ihm Sabadillin genannt) und von Pelletier und Caventou (die ihm den Namen Veratrin gaben).

Vorkommen. Im Samen von Sabadilla officinarum Brandt (Veratrum officinale Schlechtendal) und in der weissen Niesswurz (von Veratrum album). Im Sabadillsamen wird es begleitet von einer zweiten Basis, dem Sabadillin, von Veratrumharz (Helonin), Veratrumsäure, Sabadillsäure etc. Die letztere ist in weissen perlmutterglänzenden Nadeln sublimirbar, schmilzt bei 20° C. und ihr Dampf riecht nach Buttersäure; sie ist löslich in Wasser, Weingeist und Aether.

Die Veratrumsäure = $C^{18}H^{10}O^{8}$ = $HO,C^{18}H^{9}O^{7}$ (nach Merck und Schrötter) krystallisirt in farblosen 4seitigen Säulen, schmilzt erst in höherer Temperatur, sublimirt unverändert und löst sich in siedendem Wasser und in Weingeist, nicht in Aether. Aus der wässrigen Lösung ihres Kalksalzes durch HCl fällbar. Mit Aetzbaryt gemengt erhitzt, liefert sie das ätherisch-ölige, farblose, angenehm riechende Veratrol = $C^{16}H^{10}O^{4}$, von 1,086 spec. Gew. bei 5° C., das bei 15° C. fest wird und bei 202° bis 205° C. siedet. 6 Kilogramme Sabadillsamen geben nur 1 Gramm Veratrumsäure.

Darstellung des Veratrins aus dem Sabadillsamen. Wegen Zähigkeit der Samenkapseln ist das Pulvern derselben schwierig; man besprengt dieselben zur Verhütung des Stäubens mit etwas Weingeist und zermalmt nach einander kleine Mengen der Samen sammt Kapseln im Metallmörser mit kräftigen Keulenstössen (Mohr).

1) Nach Couërbe. Man bereitet sich ein weingeistiges Extract des Sabadillsamens, zieht dieses mit verdünnter SO^{3} aus, behandelt den Auszug mit Thierkohle und fällt aus der filtrirten Lösung durch ein Alkali die Alkaloide. (1 Pfund Sabadillsamen gibt gegen 72 Gran derselben). Diese löst man in verdünnter SO^{3}, tröpfelt in die Lösung so viel Salpetersäure, als nöthig ist, um eine schwarze, pechartige Masse abzuscheiden, fällt die davon abfiltrirte Lösung durch verdünnte Kalilauge, wäscht den Niederschlag mit Wasser, löst ihn in absolutem Alkohol und verdunstet die filtrirte Lösung. Den Rückstand kocht man mit Wasser aus. (Dieses nimmt Sabadillin auf, welches bei'm Erkalten der wässrigen Abkochungen sich in schwach roth gefärbten Krystallen abscheidet; bei'm Abdampfen der Mutterlauge fallen ölige Tropfen heraus, die zu röthlicher Harzmasse von Sabadillinhydrat erstarren); das in Wasser Unlösliche wird getrocknet und mit Aether behandelt. Bei'm Verdunsten des Aetherauszugs hinterbleibt das Veratrin als fast farblose, harte und spröde Harzmasse, die bei 150° C. schmilzt. Bei dieser Behandlung mit Aether bleibt eine neutrale stickstoffhaltige Substanz ungelöst, le veratrin Couërbe's, während dieselbe das basische Veratrin „la veratrine“ nennt.

2) Nach Merck zieht man die zerkleinerten Samen einigemale mit salzsäurehaltigem Wasser bei Siedehitze aus, verdampft die Auszüge zum Syrup, fügt diesem so lange Salzsäure zu, als

noch Trübung entsteht, filtrirt und mischt dem Filtrate überschüssigen Aetzkalk hinzu. Der gebildete Niederschlag wird mit Wasser gut ausgewaschen, dann mit Weingeist digerirt, der Auszug filtrirt und abgedampft. Die hinterbleibende Masse wird mit verdünnter Essigsäure ausgezogen, der filtrirte Auszug mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag mit Aether behandelt; die ätherische Lösung verdunstet, hinterlässt das Veratrin. Verdunstet man die wässrigweingeistige Lösung des Veratrins bei gelinder Wärme, so scheidet sich ein krystallinisches Pulver und ein Harz aus; entfernt man das letztere durch Waschen mit kaltem Weingeist, löst das krystallinische Pulver in der geringst nöthigen Menge starken Weingeists und überlässt die Lösung der langsamen Verdunstung so erhält man grosse Krystalle von reinem Veratrin (Merck).

3) Die hannövr. Pharmacopöe (1861) lässt gröblich gepulverten Sabadillsamen in der Kupferblase 2 mal mit so viel Weingeist, der mit etwas SO^3 angesäuert ist, ausziehen, als nöthig ist, um die Samen reichlich zu bedecken und jedesmal auspressen. Die vereinigten Flüssigkeiten werden mit Kalkhydrat bis zum Verschwinden der sauren Reaction versetzt, der Weingeist wird im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand mit sehr verdünnter SO^3 bis zur sauren Reaction versetzt. Der dabei niederfallende Gyps wird abfiltrirt, das Filtrat mit gereinigter Knochenkohle entfärbt und die abermals filtrirte Flüssigkeit mit Ammoniak alkalisch gemacht. Der erzeugte Niederschlag wird gesammelt, mit kaltem destillirten Wasser ausgewaschen, getrocknet und mit Weingeist ausgekocht, welcher das Veratrin löst. Das nach dem Abdestilliren des Weingeists (im Wasserbade) als harzige, gelbe Masse hinterbleibende Veratrin wird durch Auflösen in verdünnter SO^3, Fällen mit H^3N, Waschen mit kaltem destillirten Wasser und Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur rein weiss erhalten.

Eigenschaften des Veratrins. Gewöhnlich erhält man es als zartes, weisses Pulver oder als farblose, harzartig spröde Masse. In schön gruppirten, äusserst zarten und glänzenden Nadeln erhält man es durch langsame Verdunstung einer ätherischen Veratrinlösung in einem Glase mit enger Oeffnung; in plattgedrückten langen Nadeln bei'm raschen Mischen einer concentrirten alkoholischen Veratrinlösung mit der 6 — 8 fachen Wassermenge und langsamem

Verdunsten der vom Niederschlage abfiltrirten Lösung (vergl. auch oben Darstellung 2.) Das Veratrin krystallisirt in glasglänzenden tetragonalen Prismen, die durch Verwitterung weiss werden (Merck). Es schmilzt bei 115° C. zu Oel, welches bei vorsichtiger Erhitzung sich unzersetzt verflüchtigt. Es ist geruchlos, aber die allergeringste Menge, als Staub in die Nase gelangend, erregt das heftigste Niesen, mit Kopfweh und Uebelkeit im Gefolge. Innerlich schon in kleinen Gaben tödtlich. In Wasser und alkalischen Flüssigkeiten ist es nicht löslich, von kaltem Weingeist bedarf es 3 Theile, von siedendem 2 Theile zur Lösung. Aether löst das krystallinische Veratrin leicht, das amorphe schwer. Nach Fröhner löst es sich in 10 Theilen Aether. In absolutem Alkohol ist es am leichtesten löslich. Auch vom Terpenthinöl wird es aufgelöst. Von verdünnter Schwefelsäure wird es in der Kälte schwierig, in der Wärme leicht aufgelöst.

Concentrirte Schwefelsäure färbt sich mit Veratrin erst gelb, dann (beim Stehen langsam, beim Erwärmen rasch) schön carminroth, endlich violett.

Kalte concentrirte Salzsäure löst es farblos auf, durch Kochen färbt sich die Lösung intensivroth wie eine Lösung von KO,Mn^2O^7; die Farbe dieser Lösung bleibt wochenlang unverändert.

Die Veratrinsalze besitzen scharfen und brennenden Geschmack. Schwefelsaures und salpetersaures Veratrin sind krystallisirbar, salzsaures Veratrin krystallisirt nach Couërbe in Nadeln, Merck erhielt es nur amorph, leicht löslich in Wasser.

Die Chlorgoldverbindung $C^{64}H^{52}N^2O^{16},HCl,AuCl^3$ bildet schwer lösliche gelbe Krystalle. $PtCl^2$ gibt nur in stark concentrirten Lösungen gelbe Fällung. Jodkalium fällt gelblichweiss, Kali, Natron, Ammoniak und kohlensaure Alkalien geben weisse, im Uebermass nicht merklich lösliche Niederschläge. Gerbsäure gibt auf Zusatz von HCl einen dichten weissen Niederschlag und Pikrinsäure eine gelbe Fällung.

Sabadillin = $C^{40}H^{26}N^2O^{10}$ (Couërbe), bildet farblose, sternförmig gruppirte, 6 seitige Prismen oder ein weisses Pulver von unerträglich scharfem Geschmack. Schmilzt bei 200° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur. Löst sich in 143 Theilen siedenden Wasser, sehr leicht in siedendem Weingeist (daraus aber nicht krystallisirend). Unlöslich in Aether. Reagirt stark alkalisch und gibt mit Säuren krystallinische Salze. Nach Hübschmann wird eine Lösung von 1 Theil Sabadillin in 100 Theilen Wasser, welches mit 4 Theilen verdünnter SO^3 angesäuert ist, durch H^3N nicht getrübt, während eine ebenso bereitete Veratrinlösung dadurch starke Trübung erleidet.

Sabadillinhydrat = $C^{40}H^{26}N^{2}O^{12}$ (Couërbe) ist harzartig, bei 165° C. schmelzend, sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist, fast gar nicht löslich in Aether, von alkalischer Reaction. Neutralisirt die Säuren und bildet damit unkrystallisirbare Salze.

Jervin.*)

Formel = $C^{60}H^{46}N^{2}O^{6}$ + 4HO (nach H. Will's Analysen von Gerhardt berechnet).

Entdeckt 1837 von Eduard Simon (Pogg. Annal. XLI. 569).

Vorkommen. In der weissen Niesswurz (den Rhizomen von Veratrum album), begleitet von Veratrin und Sabadillin.

Darstellung. Das alkoholische Extract von Rad. Hellebor. albi wird mit Wasser, das mit HCl sauer gemacht wurde, oft ausgekocht und die geklärte saure Flüssigkeit mit einer Auflösung von reinem (schwefelsäurefreien) kohlensauren Natron gefällt; der Niederschlag wird in Alkohol gelöst, die Lösung durch Kohle entfärbt und durch Destillation der Alkohol beinahe, aber nicht gänzlich daraus entfernt. Bei'm Erkalten erstarrt der Rückstand zu einer krystallinischen Masse; diese wird ausgepresst, der Presskuchen nochmals mit Spiritus angefeuchtet und ausgepresst. So erhält man das Jervin ziemlich rein.

Der neben Veratrin in den Pressflüssigkeiten befindliche Rest von Jervin wird durch Eindampfen derselben, Kochen des Rückstandes mit verdünnter SO^3 und Erkalten in Form von schwer löslichem, pulvrigen Jervin erhalten, während Veratrin gelöst bleibt.

Durch Kochen mit wässrigem kohlensauren Natron scheidet man aus dem schwefelsauren Salz das Jervin ab.

Das Jervin bildet weisse Krystalle, die erhitzt zu Oel schmelzen und bei stärkerer Hitze, jenseits 200° C., sich zersetzen. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist. Mit SO^3, NO^5 und HCl bildet es in Wasser und Säuren schwer lösliche Salze, die aber in Weingeist sich lösen. Mit PO^5 und Essigsäure bildet es in Wasser leicht lösliche Salze. Aus essigsaurer Lösung fällt $PtCl^2$ schön hellgelbe Flocken von $C^{60}H^{46}N^{2}O^{6}$,HCl, $PtCl^2$ (H. Will).

Zehnte Gruppe.

Thierische Basen und stickstoffhaltige thierische Säuren.

Die am frühesten bekannte thierische Basis ist der Harnstoff, welchen 1773 Rouelle im Harne entdeckte, Fourcroy und Vauquelin 1799 reiner

*) Simon nannte (da der Name Veratrin schon vergeben war und der Name Helleborin nur Verwirrung angerichtet hätte) dieses Alkaloïd Jervin, weil Caspar Bauhin in seinem Pinax Theatri botanici p. 186 anführt, dass die Spanier das Gift aus Helleborus albus „de Balastera" oder „de Jerva" nannten.

daraus abschieden und den Wöhler 1828 zuerst künstlich darstellen lehrte. Chevreul entdeckte 1835 in der Fleischflüssigkeit das Kreatin, aber erst Liebig räumte durch die nähere Untersuchung dieser Fleischbasis (1846) die Schwierigkeit der Darstellung derselben hinweg. Liebig entdeckte dann die daraus entstehenden Basen Kreatinin und Sarkosin (1847).

Ihnen reihten sich die von Unger, Scherer und Strecker untersuchten Basen Guanin, Sarkin und Xanthin an, welche zu der von Liebig und Wöhler am ausführlichsten untersuchten Harnsäure den Uebergang bilden. Die merkwürdigen Alanine, welche zugleich Säuren und Basen sind (Glykokoll, Alanin, Leucin etc.) wurden schon früher (S. 501) abgehandelt, ebenso die basischen Zersetzungsprodukte thierischer Körper durch die trockene Destillation (S. 339).

Die Gallensäuren wurden als Anhang zum Glykokoll (S. 508) und die Inosinsäuren bei Betrachtung der Fleischbestandtheile (S. 615) besprochen. Unter den Pflanzenbasen stehen Kaffeïn und Theobromin den Thierbasen am nächsten.

Darstellung der thierischen Basen. Die schwer löslichen unter ihnen, wie Guanin, Sarkin, Xanthin, lösen sich gleich der Harnsäure leicht in alkalischer Flüssigkeit, werden aus solcher durch Säuren gefällt nnd durch überschüssige Säure wieder gelöst. Sie geben mit Kupferoxyd und Silberoxyd schwer lösliche Verbindungen, die zu ihrer Abscheidung dienen.

Die leicht löslichen Thierbasen, wie Harnstoff, Kreatin und Glykokoll müssen aus den durch Barytwasser oder Bleisalze von fällbaren Säuren befreiten Flüssigkeiten durch Krystallisation gewonnen werden. Für Harnstoff dient Salpetersäure, für Kreatinin Chlorzink als Fällungsmittel.

A. Thierbasen.

Harnstoff.

Urea. Ureé. Carbamid.

Formel = $C^2H^4N^2O^2 = C^2O^2,(H^2N)^2 = C^2O^2,H^4N^2$. Aeq. = 60.

Geschichtliches siehe S. 825. Natanson erkannte ihn 1856 als das Diamid des Kohlenoxyds (vergl. S. 64).

Vorkommen.

1) Im Harne der Säuger, Vögel und Reptilien. Im normalen Menschenharne beträgt er zwischen 2,5 bis 3,2 Procent; ein gesunder Mann entleert binnen 24 Stunden 22—36 Gramme Harnstoff. Bei animalischer Kost ist die Menge desselben grösser, als bei vegetabilischer.

2) Bei Nierenkrankheiten lässt sich auch im Blute Harnstoff nachweisen.

3) In der Glasfeuchtigkeit des Auges fanden Millon und Wöhler Harnstoff.

4) In sämmtlichen Organen des Hayfisches und der Rochen fanden ihn Frerichs und Städeler.

Bildung.

1) Im Körper entsteht der Harnstoff wohl durch Umsetzung der Gewebe desselben; allein seine künstliche Bildung aus Albumin durch Einwirkung

von wässrigem $KO,Mn^2O^7 + HO,SO^3$, welche Béchamp beobachtet haben wollte, konnte Städeler nicht bestätigen. Dagegen ist seine Bildung aus Harnsäure, Allantoïn, Kreatin und Kreatinin, Sarkosin, Guanin und Xanthin sicher nachgewiesen. (Siehe später bei diesen.)

2) Cyansäure, in wasserfreiem Aether gelöst, gibt bei'm Einleiten von wasserfreiem Ammoniakgas einen amorphen, weissen Niederschlag von cyansaurem Ammoniumoxyd, dessen frisch bereitete wässrige Lösung mit Kali vermischt, Ammoniak, und mit einer Säure versetzt, Cyansäure entwickelt. Verdunstet man aber die wässrige Lösung dieses cyansauren Ammoniumoxyds, so entsteht daraus Harnstoff (= Kohlenoxyddiamid), welcher bei gewöhnlicher Temperatur durch Alkalien und Säuren nicht zersetzt wird (Wöhler).

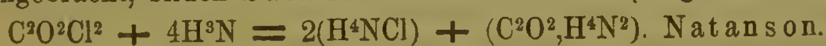
Aus H^4NO,C^2NO wird C^2O^2,H^4N^2.

3) Wird Kohlensäureäther = $2C^4H^5O,C^2O^4$ mit Ammoniak in zugeschmolzener Röhre auf 180° C. erhitzt, so entstehen Harnstoff und Weingeist:



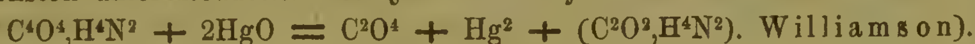
$$2C^4H^5O,C^2O^4 + 2H^3N = (C^2O^2,H^4N^2) + 2(C^4H^5O,HO).$$ Natanson.

4) Chlorkohlenoxyd und trockenes Ammoniakgas mit einander zusammengebracht, bilden Salmiak und Harnstoff (vergl. S. 64).



$$C^2O^2Cl^2 + 4H^3N = 2(H^4NCl) + (C^2O^2,H^4N^2).$$ Natanson.

5) Oxamid, mit Quecksilberoxyd erhitzt, gibt Kohlensäure und Harnstoff unter Reduction des Quecksilberoxyds zu Metall:



$$C^4O^4,H^4N^2 + 2HgO = C^2O^4 + Hg^2 + (C^2O^2,H^4N^2).$$ Williamson).

6) Cyanamid, mit Salpetersäure erwärmt, liefert ebenfalls Harnstoff:



$$C^2N,H^2N + 2HO = C^2O^2,H^4N^2.$$ (Cannizaro und Cloëz.)

Darstellung des künstlichen Harnstoffs nach Clemm. Man entwässert 250 Gramme gelbes Blutlaugensalz, erhitzt es mit 90 Grammen trocknen kohlensauren Kali in einem damit nur zur Hälfte gefüllten Eisentiegel bis zum Schmelzen und trägt nach und nach 460 Gramme Mennige in die schmelzende Masse ein. Sobald das reducirte Blei am Boden des Tiegels zusammengeschmolzen ist, giesst man die Schmelze auf ein kaltes Eisenblech, trennt das erkaltete Salz von dem metallischen Blei, löst es in Wasser, bringt zu dem Filtrate 250 Gramme schwefelsaures Ammoniumoxyd und dampft die Lösung bei gelindem Feuer auf etwa 1 Liter ein. Nach 12stündigem Stehen wird das Flüssige (worin der erzeugte Harnstoff gelöst ist) von den ausgeschiedenen Krystallen (KO,SO^3) abgegossen, auf die Hälfte eingedampft, von dem abermals auskrystallisirten KO,SO^3 getrennt, im Wasserbade noch mehr eingeengt und mit etwas mehr als seinem gleichen Volumen starken Weingeist vermischt. Aus der so von allem KO,SO^3 befreiten weingeistigen Lösung des Harnstoffs wird der Weingeist abdestillirt und die hinterbleibende Harnstofflösung zum Krystallisiren gebracht.

Erklärung. Bei'm Schmelzen von Ferrocyankalium mit KO,CO^2 entsteht ein Gemenge von cyansaurem Kali mit Cyankalium; letzteres wird durch den Sauerstoff der Mennige ebenfalls zu cyansaurem Kali oxydirt und dabei das Blei der Mennige metallisch abgeschieden. H^4NO,SO^3 und KO,C^2NO zerlegen

sich wechselseitig zu KO,SO^3 und H^4NO,C^2NO, welches sich dann weiter in C^2O^2,H^4N^2 umsetzt. Der so erzeugte Harnstoff ist häufig durch Spuren von Berlinerblau bläulich gefärbt.

Abscheidung des Harnstoffs aus dem Harn.

1) Der Harn wird im Wasserbade zur Consistenz eines dicken Syrups verdampft, dieser mit absolutem Alkohol ausgezogen, der Auszug wieder abgedampft und der Rückstand abermals mit absolutem Alkohol extrahirt. Aus dieser Lösung krystallisirt bei'm Verdunsten ziemlich reiner Harnstoff.

2) Auch durch Gefrierenlassen lässt sich der Harn concentriren und nach Entfernung der Eiskrusten aus dem flüssigbleibenden Theile durch Alkohol der Harnstoff gewinnen; durch Behandlung der Lösung mit Thierkohle, Pressen der gewonnenen Krystalle zwischen Papier etc. lassen sie sich farblos erhalten.

3) Man mischt den zu dünnem Syrup abgedampften, stark abgekühlten Harn mit etwa dem doppelten Volumen farbloser, mässig concentrirter Salpetersäure, die frei ist von NO^4, NO^3 und NO^2, bringt das durch Ausscheidung der schuppigen Krystalle des salpetersauren Harnstoffs breiartig gewordene Gemisch auf einen Glastrichter, wäscht nach dem Abtropfen der Mutterlauge die Krystallmasse 1—2mal mit kleinen Mengen eiskalten Wassers und presst sie zwischen Fliesspapier kräftigst aus. Durch Umkrystallisiren aus der kleinsten nöthigen Menge sehr verdünnter, siedendheisser Salpetersäure, erhält man den salpetersauren Harnstoff ziemlich farblos. (Nach Roussin erhitzt man ihn zur Entfärbung mit ½ Theil Wasser und $^1/_{10}$ Theil Salpetersäure zum Sieden und trägt gepulvertes chlorsaures Kali bis zur Entfärbung ein.) Zur Abscheidung der NO^5 wird der salpetersaure Harnstoff mit ein wenig Wasser und mit kohlensaurem Baryt vermischt, das Gemenge im Wasserbade eingetrocknet und aus der trocknen Masse durch kalten Alkohol der Harnstoff ausgezogen; aus der durch Abdestilliren des Weingeists concentrirten Lösung krystallisirt bei'm Erkalten der Harnstoff. (Kochendes Ausziehen ist zu vermeiden, weil dem Harnstoff sonst BaO,NO^5 beigemengt bleibt.)

Die Behandlung des salpetersauren Harnstoffs mit Knochenkohle zur Entfärbung desselben, widerräth Wöhler, ebenso das Abdampfen des Harns mit Bleiessig, weil dabei der Harnstoff zersetzt wird.

Eigenschaften. Der Harnstoff krystallisirt in farblosen quadratischen Prismen, ohne Geruch, von kühlendem Geschmack und neutraler Reaction. Spec. Gew. = 1,30. Löslich in weniger als seinem gleichen Gewichte kalten Wasser, in jeder Menge siedenden Wassers; die concentrirte Lösung besitzt Syrupsconsistenz. Er braucht 5 Theile kalten Weingeist von 0,816 spec. Gew., aber nur 1 Theil siedenden Weingeist zur Lösung. Höchst wenig löslich in Aether, leichter in Aetherweingeist. Unlöslich in Terpenthinöl. Reiner Harnstoff ist luftbeständig.

Mit wasserhaltigen Salzen, z. B. mit Glaubersalz zusammengerieben, entzieht er diesen das Wasser und zerfliesst darin.

Der Harnstoff schmilzt bei 120° C. und zersetzt sich bei stärkerer Erhitzung.

Er vereinigt sich mit Säuren, Basen und Salzen zu krystallisirbaren Verbindungen. Man kennt Salze des Harnstoffs mit HCl, SO^3, NO^5, Oxalsäure, Aepfelsäure, Weinsäure, Citronensäure. Gallussäure, Benzoësäure, Bernsteinsäure; alle diese Salze reagiren sauer. (Mit Gerbsäure und Pikrinsäure vereinigt er sich nicht.)

Der **salpetersaure Harnstoff** = $C^2H^4N^2O^2,HO,NO^5$ krystallisirt nach Marignac rhombisch und erscheint gewöhnlich in farblos durchsichtigen, glänzenden Täfelchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, in Alkohol und in Salpetersäure, leicht löslich in siedendem Wasser; dabei zersetzt sich derselbe unter Gasentwickelung. Auch auf 100° C. erhitzt, entwickelt das Salz langsam C^2O^4 Wasserdampf und Stickgas.

Der **oxalsaure Harnstoff** bildet farblose, in 23 Theilen Wasser bei 16° C. lösliche Krystalle.

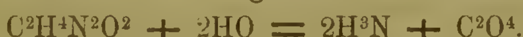
Der Harnstoff vereinigt sich mit salpetersaurem Silberoxyd, mit basisch salpetersaurem Quecksilberoxyd und mit Quecksilberoxyd allein. Auf der Bildung der Verbindung $C^2H^4N^2O^2 + (4HgO),NO^5$ (welche bei'm Vermischen sehr verdünnter und warmer Lösungen von Harnstoff und salpetersaurem Quecksilberoxyd als schwerer, weisser Niederschlag entsteht), beruht Liebig's allgemein angewandte Bestimmung der Harnstoffmengen im Harn (Ann. Chem. Pharm. 1853, Bd. 85, S. 259—328). Die Verbindung $4HgO,C^2H^4N^2O^2$ entsteht als weisser Niederschlag, wenn zu einer alkalischen Harnstofflösung HgO,NO^5 getröpfelt wird (Liebig).

Chlornatrium-Harnstoff = $NaCl,C^2H^4N^2O^2 + 2HO$ bildet glänzende Krystalle. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sich der Harnstoff unter Entwickelung von Ammoniak, kohlensaurem Ammoniak und Wasser, während ein fester Rückstand bleibt, ein Gemenge von Cyanursäure = $C^6H^3N^3O^6$ und Biuret = $C^4H^5N^3O^4$ = $(C^2O^2)^2,H^5N^3$ (farblose Krystalle, leicht löslich in Wasser und Weingeist; sie geben mit Kupferoxydsalzen bei Gegenwart von Kali rothe Färbung); auch etwas Ammelid = $C^6H^4N^4O^4$ entsteht dabei.

Mit wasserfreier PO^5 erhitzt, gibt der Harnstoff im Destillat Cyansäure, während Ammoniak an PO^5 gebunden bleibt.

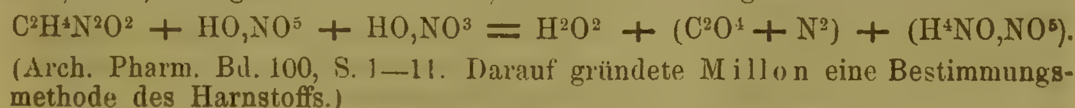
Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, zerfällt der Harnstoff in Ammoniak, welches an SO^3 gebunden bleibt und in Kohlensäure, welche gasförmig entweicht. (Hierauf gründen sich die Bestimmungsmethoden des Harnstoffs nach Heintz und Ragsky.)

Mit Barytwasser in zugeschmolzener Röhre auf 222° bis 240° C. erhitzt, zerfällt der Harnstoff in freies Ammoniak und in an BaO gebunden bleibende Kohlensäure (Bunsen's Methode, den Harnstoff zu bestimmen). In beiden Fällen geschieht die Zersetzung nach der Gleichung:



$$C^2H^4N^2O^2 + 2HO = 2H^3N + C^2O^4.$$

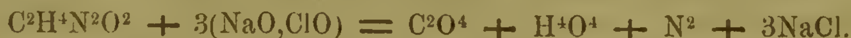
Mit salpetriger Salpetersäure zerlegt sich der Harnstoff in Wasser, C^2O^4, Stickgas und Ammoniak, welches an NO^5 gebunden bleibt:



$$C^2H^4N^2O^2 + HO,NO^5 + HO,NO^3 = H^2O^2 + (C^2O^4 + N^2) + (H^4NO,NO^5).$$

(Arch. Pharm. Bd. 100, S. 1—11. Darauf gründete Millon eine Bestimmungsmethode des Harnstoffs.)

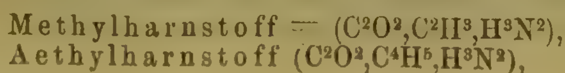
Unterchlorigsaures Natron zersetzt den Harnstoff in Kohlensäure, Wasser und Stickgas:



$$C^2H^4N^2O^2 + 3(NaO,ClO) = C^2O^4 + H^4O^4 + N^2 + 3NaCl.$$

(E. W. Davy gründet darauf ein Verfahren zur Bestimmung des Harnstoffs, indem er das entwickelte Stickgas misst.)

Zusammengesetzte Harnstoffe. Es ist gelungen, 1, 2 bis 3 Aequivalente H im Harnstoff durch ebensoviele Aequivalente organischer Radicale, sowohl durch positive (Aether-) Radicale, als auch durch negative (Säure-) Radicale zu ersetzen. Man kennt z. B. die Harnstoffe mit Aetherradicalen:



Methylharnstoff = (C^2O^2,C^2H^3,H^3N^2),
Aethylharnstoff (C^2O^2,C^4H^5,H^3N^2),

Amylharnstoff = ($C^2O^2,C^{10}H^{11},H^3N^2$),
Diaethylharnstoff = ($C^2O^2,C^4H^5,C^4H^5,H^2N^2$),
Triaethylharnstoff = [$C^2O^2,(C^4H^5)^3,HN^2$],
Diallylharnstoff = [$C^2O^2,(C^6O^5)^2H^2N^2$] = Sinapolin,
Diphenylharnstoff = [$C^2O^2,(C^{12}H^5)^2H^2N^2$] = Carbanilid,
Aethylpiperidinharnstoff = ($C^2O^2,C^4H^5,C^{10}H^9,H^2N^2$) u. v. a.

Ferner Harnstoffe mit Säureradicalen:

Acethylharnstoff = [$C^2O^2(C^4H^3O^2)H^3N^2$],
Butyrylharnstoff = [$C^2O^2(C^8H^7O^2)H^3N^2$],
Valerylharnstoff = [$C^2O^2(C^{10}H^9O^2)H^3N^2$],
Benzoylharnstoff = [$C^2O^2(C^{14}H^5O^2)H^3N^2$].

Zur Klasse der letzteren gehören auch die durch Zersetzung der Harnsäure entstehende Parabansäure und das Alloxan;

Parabansäure ist als Oxalylharnstoff = [$C^2O^2(C^4O^4),H^2N^2$] und Alloxan als Mesoxallylharnstoff = [$C^2O^2(C^6O^6)H^2N^2$] anzusehen.

Man erhält diese zusammengesetzten Harnstoffe entweder durch Erhitzung von cyansaurem Kali mit schwefelsaurem Methylamin, -Aethylamin etc., oder durch Einwirkung von Chloracetyl, Chlorbenzoyl etc. auf Harnstoff.

Diese complicirten Harnstoffe sind krystallisirbar und haben manche Eigenschaften mit dem gewöhnlichen Harnstoff gemein. Der Diaethylharnstoff wird durch Kochen mit Kalilauge in Diaethylamin, H^3N und Kohlensäure zerlegt.

Harnstoff und zusammengesetzte Harnstoffe sind als Diammoniake $(H^3N)^2 = H^6N^2$ zu betrachten, in welchen 2 Aequivalente H durch das zweiatomige C^2O^2 und 0 bis 3 Aequivalente H durch organische Radicale ersetzt werden. Die basischen Eigenschaften sind hervorstechender bei den mit Alkoholradicalen versehenen Harnstoffen, als bei dem gewöhnlichen Harnstoff und verschwinden bei den mit Säureradicalen verbundenen Harnstoffen.

Der **Harn**, durch die Nieren aus dem arteriellen Blute abgesondert, ist bei'm Menschen im frischen, normalen Zustande eine bernsteingelbe, klare Flüssigkeit, welche jedoch bald ein Wölkchen von Harnblasenschleim absetzt. Sein spec. Gew. ist so wechselnd, wie der procentische Gehalt an gelösten Stoffen. Lehmann setzt als Mittel 6,6 Procent Abdampfrückstand und das mittle spec. Gew. des Menschenharns = 1,022.

Innerhalb 24 Stunden entleert ein Erwachsener 525 bis 2271 Gramme, im Durchschnitt 1200 Gramme Harn. Der Geruch des Harns ist eigenthümlich unangenehm, der Geschmack salzig und bitter, die normale Reaction des Menschenharns und des Harnes der Fleischfresser ist sauer (durch saures phosphorsaures Natron), die des Harnes der Pflanzenfresser alkalisch (wegen Gehalts an doppeltkohlensauren Alkalien und Erdalkalien). Bei'm Stehen des Menschenharns wird er anfänglich stärker sauer (in Folge einer Bildung von Milchsäure und Essigsäure), unter Bildung eines krystallinischen Sedimentes von Harnsäure, saurem harnsauren Ammoniak, saurem harnsauren Natron und oxalsaurem Kalk. Später nimmt er neutrale Reaction an und wird zuletzt alkalisch, in Folge einer Bildung von kohlensaurem Ammoniak aus zersetztem Harnstoff; die dabei entstehenden Sedimente enthalten phosphorsauren Kalk und phosphorsaure Ammoniaktalkerde.

(Gleicher Natur wie diese Sedimente, sind die Nieren- und Harnsteine: ausserdem findet man selten sogenannte Cystin- und Xanthinsteine, siehe später.)

Aus dem Harne der Pflanzenfresser setzt sich bei'm Stehen oder bei'm Kochen kohlensaurer Kalk ab.

Als Bestandtheile des normalen Menschenharns sind zu nennen: Wasser (93 Proc. und mehr), Harnstoff (2,5 bis 3,2 Proc.). stickstoffhaltige, farbige Extractivstoffe von saurer Natur (gegen 2 Procent), Kreatin und Kreatinin, Xanthin, Sarkin, Harnsäure (nur 1 Promille), Spuren von Hippursäure, flüchtige fette und ölige Säuren, Milchsäure (nach Lehmann, nicht nach Liebig), Trimethylamin, Spuren von Zucker (nach Brücke), Alkapton (Bödeker), Oxalsäure und gegen 2 Procent anorganische Salze, nämlich NaCl, KCl, KO,SO^3 und NaO,SO^3, saures phosphorsaures Natron, saurer phosphorsaurer CaO und phosphors. MgO, Spuren von SiO^2 und Fe^2O^3; auch kleine Mengen von Ammoniaksalzen.

Im Harne kranker Menschen können oft in grösserer Menge vorkommen: Harnsäure, Hippursäure, Milchsäure, oxalsaurer Kalk, Ammoniaksalze; oder in verhältnissmässig kleiner Menge: Harnstoff, phosphorsaure Salze, namentlich phosphorsaurer Kalk, Chlornatrium und Chlorkalium. Oder es treten Stoffe darin auf, die im normalen Harn nicht vorkommen, so z. B. Blutbestandtheile (Fibrin, Albumin, Blutroth, caseïnartige Stoffe), leimartige Stoffe, Schleimkörperchen, Spermatozoïden, Gallenstoffe (Gallensäuren, Taurin, Gallenfarbstoffe), abnorme Harnfarbstoffe (namentlich Indigblau ähnliche), Buttersäure, HS, kohlensaures Ammoniak, Cystin, Krümelzucker, Leucin u. Tyrosin.

Harnsteine. Die aus Harnsäure bestehenden Harnsteine verbrennen bei'm Glühen auf dem Platinbleche, färben sich bei'm Abdampfen in der Porzellanschale mit NO^5 roth, die Röthung wird durch H^3N intensiver und durch KO in Violett umgeändert.

Die Maulbeersteine (aus oxalsaurem Kalk bestehend) lösen sich ohne Brausen in NO^5, diese Lösung gibt auf Zusatz von essigsaurem Natron einen weissen Niederschlag; nach dem schwachen Glühen auf Platinblech lassen sie weissen Rückstand, der sich jetzt unter Brausen in NO^5 löst, aus dieser Lösung durch essigsaures Natron nicht mehr gefällt wird, auch nicht durch Ammoniak, aber durch oxalsaures Kali.

Die Tripelphosphatsteine (phosphorsaure Ammoniaktalkerde) brausen weder vor, noch nach dem Glühen mit NO^5, lösen sich darin auf und die Lösung wird durch Ammoniak wieder gefällt; der Niederschlag wird bei'm Stehen krystallinisch, löst sich in Essigsäure und wird daraus durch oxalsaures Kali nicht gefällt. Die Kalkphosphatsteine lösen sich ohne Brausen in NO^5, die Lösung wird durch essigsaures Natron nicht gefällt, aber durch oxalsaures Kali; der durch Ammoniak bewirkte Niederschlag bleibt schleimig. Die aus kohlensaurem Kalk bestehenden Steinchen verhalten sich wie die schwach geglühten Maulbeersteine.

Die **Cystinsteine** und **Cystinsedimente** verbrennen wegen hohen Schwefelgehalts mit blaugrüner Flamme unter Verbreitung eines scharfen Geruchs und ihre Lösung in kochender Kalilauge schwärzt sich durch Bleizucker.

Das **Cystin** = $C^6H^7NS^2O^4$ (früher Cysticoxyd, Blasenoxyd genannt) wurde von Wollaston entdeckt, von Thaulow, Marchand und Grote analysirt. Es bildet farblos durchsichtige 6seitige Blättchen von neutraler Reaction, fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Weingeist. Löslich in HCl, SO^3, NO^5, PO^5, Oxalsäure, unlöslich in Weinsäure, Essigsäure. Fällbar aus saurer Lösung durch kohlensaures Ammoniak. Löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien. Kocht man Cystin mit bleioxydhaltiger Kalilösung, so schwärzt sich die Lösung

in Folge einer Bildung von Schwefelblei, es entweicht H^3N und in Lösung findet sich Oxalsäure.

Der Harn kann viele fremde Stoffe enthalten, z. B. gewisse Arzneimittel, welche in löslichem Zustande in den Körper gebracht, durch den Harn wieder ausgeschieden werden. Ein Theil solcher Körper geht unverändert wieder hinweg, z. B. Salpeter, Weinsäure; allein die Alkalisalze der Essigsäure, Milchsäure, Weinsäure etc. werden bei'm Durchgang durch den Organismus im Blute zerstört und im Harne erscheinen kohlensaure Alkalien. Benzoësäure, Bittermandelöl, Zimmtsäure und Chinasäure werden im Körper in Hippursäure verwandelt und erscheinen als solche im Harne. Die Farbstoffe des Krapps, der Rhabarber, der rothen Rüben, Heidelbeeren, des Gummigutt und des Indigo gehen unverändert oder wenig modificirt in den Harn über, während andere Farbstoffe, wie Coccusroth und Lacmus im Organismus verschwinden. Die Geruchsprincipien des Castoreums, der Asa foetida, des Baldrians, Knoblauchs, Safrans und Terpenthins finden sich im Harne wieder während Campher und Moschus darin sich nicht mehr auffinden lassen (Wöhler).

Kreatin, Kreatinin und Sarkosin.

Die beiden ersten Basen finden sich fertig gebildet in der Flüssigkeit des Fleisches (vergl. S. 614) und im Harne vieler Thiere; das Sarkosin hingegen ist ein Spaltungsprodukt jener Basen. Auch im Blute und Gehirn hat man Kreatin gefunden. Es wurde nachgewiesen im Fleische vom Ochsen, Kalb, Hirsch, Reh, Haasen, Schaf, Schwein, Pferd, Fuchs, Marder, von Taube, Alligator, Hecht und Rochen.

100 Pfund frisches Fleisch eines mageren alten Pferdes gaben 36 Gramme, 80 Pfund Ochsenfleisch 30 Gramme und 47 Pfund Hühnerfleich von 116 mageren Hühnern 72 Gramme Kreatin. Das Fleisch wilder Füchse gab 10mal mehr desselben, als das eines zahmen, eingesperrten Fuchses. Hühnerfleisch ist am reichsten, Hechtfleisch am ärmsten daran (Liebig).

Darstellung des Kreatins und Kreatinins.

1) Aus Fleisch siehe S. 205, wo dieselbe bei Gelegenheit der Milchsäuregewinnung besprochen worden ist.

2) Aus Harn. Frischer Menschenharn wird mit Kalkmilch neutralisirt, darauf mit CaCl versetzt, um die Phosphorsäure völlig abzuscheiden, das Filtrat durch Abdampfen concentrirt, durch ruhiges Stehenlassen von krystallisirbaren Salzen befreit und die Mutterlauge mit einer syrupdicken Chlorzinklösung (für je 1 Pfund Harnextract ½ Unze ZnCl) vermischt. Nach einigen Tagen ist Kreatinin-Zinkchlorid, gemengt mit Kreatin auskrystallisirt. Die mit kaltem Wasser gewaschenen Krystalle löst man in siedendem Wasser und kocht die Lösung mit Bleioxydhydrat, wodurch Bleioxychlorid und Zinkoxyd abgeschieden werden, während Kreatin und Kreatinin gelöst bleiben. Man kocht die Lösung mit Thierkohle, filtrirt und bringt sie zum Krystallisiren. Die erhaltenen Krystalle kocht man mit Alkohol, filtrirt heiss und erhält bei'm Erkalten Krystalle von Kreatin, während Kreatinin in der Mutterlauge bleibt. (Vergl. Liebig, Ann. Chem. u. Pharm. Juni 1847, Bd. 62. S. 257—369). Aus gefaultem Harn erhält man nur Kreatinin.

Kreatin = $C^8H^9N^3O^4,2HO$; bei 100° C. getrocknet = $C^8H^9N^3O^4$. Aequivalent des letzteren = 131.

E i g e n s c h a f t e n. Das Kreatin bildet perlmutterglänzende, klinorhombische Prismen, neutral, von schwach bitterem, etwas kratzenden Geschmack, löslich in 74 Theilen Wasser von 18° C., leichter in siedendem Wasser, in 2000 Theilen Weingeist von 0,804 spec. Gew. und in 9410 Theilen kaltem Alkohol. Vermag die Säuren nicht zu neutralisiren.

Salzsaures Kreatin = $C^8H^9N^3O^4,HCl$ krystallisirt bei'm Verdunsten einer Lösung des Kreatins in Salzsäure unterhalb + 30° C. in Prismen.

Erhitzt man Kreatin mit stärkerer Salzsäure längere Zeit, so geht es unter Wasserverlust in das stärker basische Kreatinin $C^8H^7N^3O^2$ über, dessen salzsaures Salz aus der concentrirten Lösung krystallisirt. Auch bei'm Kochen des Kreatins mit mässig verdünnter PO^5, NO^5 oder SO^3 geht es in Kreatinin über.

Das Kreatin löst sich leicht in warmem Barytwasser und krystallisirt ohne Barytgehalt wieder heraus; bei'm Sieden damit zerfällt es aber in Sarkosin $C^6H^7NO^4$, Ammoniak und Kohlensäure; die beiden letzteren sind Zersetzungsprodukte von Harnstoff, der ursprünglich neben Sarkosin aus Kreatin entsteht:



$$C^8H^9N^3O^4 + 2HO = C^6H^7NO^4 + C^2H^4N^2O^2.$$

In der Glasröhre erhitzt, entwickelt das sich zersetzende Kreatin einen ammoniakalischen, zugleich blausäureartigen und phosphorischen Geruch (Chevreul). Mit Natronkalk erhitzt, liefert es Methylamin = C^2H^3,H^2N und Ammoniak. Mit PbO^2, Wasser und $HO.SO^3$ gekocht, gibt das Kreatin die Basis Methyluramin $C^4H^7N^3$.

Kocht man das Kreatin mit HgO und Wasser, so wird dieses zu Hg reducirt und das Kreatin in oxalsaures Methyluramin, Kohlensäure und Wasser zerlegt:



$$2C^8H^9N^3O^4 + 10HgO = (2C^4H^7N^3,C^4H^2O^8) + 2C^2O^4 + H^2O^2 + 10Hg.$$

Das **Methyluramin** = $C^4H^7N^3$ ist eine krystallisirbare, leicht zerfliessliche Basis, die mit Alkalien erhitzt, in Methylamin = C^2H^3,H^2N, Ammoniak und C^2O^4 zerlegt wird und deshalb von Dessaignes als eine aus Methylamin und Harnstoff minus Wasser gepaarte Basis angesehen wird.



$$(C^2H^4N^2O^2 + C^2H^3,H^2N) - 2HO = C^4H^7N^3 = (C^2H^3,H^2N + C^2N,H^2N).$$

Das **Sarkosin** = $C^6H^7NO^4$ (dessen Bildung bei Kreatin angegeben wurde) krystallisirt in farblosen, rhombischen Tafeln, leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Neutral, von süsslich-scharfem, etwas metallischen Geschmack. Schmilzt über 100° C. und sublimirt in stärkerer Hitze unzersetzt.

Salzsaures Sarkosin bildet nadelförmige Krystalle.

Schwefelsaures Sarkosin = $C^6H^7NO^4,HO,SO^3$ krystallisirt dem chlorsauren Kali ähnlich, ist leicht löslich in Wasser und lacmusröthend.

Salpetersaures Silberoxyd fällt nicht die Sarkosinlösung.

Mit PbO^2 und verdünnter SO^3 gekocht, zerfällt das Sarkosin in Methylamin und Kohlensäure. Dessaignes erkannte das Sarkosin als Methylglykokoll = $C^4H^3(C^2H^3,HN)O^4$ = Methylamidoessigsäure. Das Kreatin ist alsdann Methylglykokoll-Harnstoff = $C^4H^3(C^2H^3,HN)O^4 + (C^2O^2,H^4N^2) - 2HO = C^8H^9N^3O^4$.

Kreatinin = $C^8H^7N^3O^2$. Aequivalent = 113.

Krystallisirt in farblosen, monoklinischen Säulen, löslich in 11,5 Theilen Wasser bei 16° C., leichter in siedendem Wasser. Die Lösung schmeckt ätzend wie verdünntes Ammoniak, bräunt Curcuma, röthet Lacmus und treibt das H^3N aus dessen Salzen. Es löst sich erst in 102 Theilen Alkohol bei 16° C.

Salzsaures Kreatinin = $C^8H^7N^3O^2,HCl$ bildet farblose, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Prismen. Die Platinverbindung $C^8H^7N^3O^2,HCl,PtCl^2$ erscheint in dunkelgelben Säulen, leicht löslich in Wasser.

Schwefelsaures Kreatin = $C^8H^7N^3O^2.HO,SO^3$ bildet in Wasser leicht lösliche, quadratische Tafeln.

Kreatininzinkchlorid = $C^8H^7N^3O^2,ZnCl$ wird aus einer wässrigen Kreatininlösung durch ZnCl sogleich körnig-krystallinisch gefällt; aus einer salzsauren Lösung des Kreatinins erst nach Zusatz von essigsaurem Natron.

In einer Quecksilberchloridlösung bringt Kreatinin sogleich einen körnig-kryst. Niederschlag hervor.

Aus salpetersaurem Silberoxyd fällt Kreatinin weisse Nadeln von salpetersaurem Kreatinin-Silberoxyd.

Gegen HgO verhält sich Kreatinin wie Kreatin.

Das Kreatinin geht wieder in Kreatinin zurück, wenn man seine wässrige Lösung mit Kalkmilch längere Zeit hinstellt; oder indem man Kreatininzinkchlorid mit Bleioxydhydrat oder mit H^3N und H^4NS^2 zerlegt.

Guanin.

Formel = $C^{10}H^5N^5O^2$. Aequivalent = 151.

Entdeckt von Unger 1844.

Vorkommen. Im Guano (den veränderten Excrementen von Seevögeln; der peruanische Guano, welcher als Düngemittel auch nach Europa verschifft wird, gibt an kaltes Wasser die Ammoniaksalze von Oxalsäure, PO^5, SO^3, HCl und kleine Mengen von Natron- und Kalisalzen derselben Säuren ab; darauf mit kalter Salzsäure behandelt, an diese phosphorsauren Kalk, etwas phosphorsaure Ammoniaktalkerde, Guanin und oxalsauren Kalk, endlich mit Kalilauge gekocht, an diese Harnsäure, Guanin und Huminsäure. Ungelöst bleiben Modersubstanzen, Sand etc.). Auch im thierischen Organismus hat man Guanin aufgefunden, so in geringen Mengen in der Leber und der Bauchspeicheldrüse, in den Schuppen des Weissfisches; nach von Gorup-Besanez und Will findet es sich auch in den Excrementen der Kreuzspinne.

Darstellung nach Kerner und Neubauer. Man zerreibt 10 Pfund peruanischen Guano mit Wasser zu dünnem Brei, mischt eine aus 4 Pfund Aetzkalk bereitete dünne Kalkmilch hinzu und erhält das Gemisch im Eisenkessel 3—4 Stunden lang nahe bei Siedehitze, oder so lange, bis die anfänglich starke Ammoniakflüssigkeit nachlässt.

Nun seiht man die Flüssigkeit ab, erhitzt den Rückstand mit der gleichen Wassermenge wieder 1—2 Stunden lang, filtrirt und neutralisirt sämmtliche Auszüge vorsichtig mit Salzsäure (nach Strecker übersättigt man mit Essigsäure). Nach 24 Stunden haben sich Guanin und Harnsäure, noch durch gelben Farbstoff verunreinigt, abgeschieden. Man sammelt den Absatz, wäscht ihn mit Wasser, erhitzt ihn mit Wasser zum Sieden und fügt allmälig Salzsäure hinzu, wodurch das Guanin gelöst wird, während die Harnsäure ungelöst bleibt. Aus der heiss filtrirten Lösung scheidet sich bei'm Erkalten unreines salzsaures Guanin als Anhäufungen gelber Nadeln ab und aus der durch Eindampfen concentrirten Mutterlauge noch mehr derselben; durch 2maliges Umkrystallisiren erhält man daraus reines salzsaures Guanin. (Aus 10 Pfund Guano 18—20 Gramme salzsaures Guanin = 13,5 Gramme reines Guanin = 0,3 Procent desselben.)

Aus der heiss bereiteten wässrigen Lösung des salzsauren Guanins scheidet Ammoniak reines Guanin als amorphen, weissen Niederschlag ab.

Am reinsten erhält man das Guanin durch Zersetzung einer heissen Lösung von Guaninquecksilberchlorid in sehr verdünnter Salzsäure durch HS-gas und Fällen der filtrirten, farblosen Lösung mit Ammoniak.

Eigenschaften des Guanins. Weisses, amorphes Pulver, neutral gegen Pflanzenfarben. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, in Ammoniak, Essigsäure, in wässriger Milchsäure und Citronensäure. Leicht löslich in Salzsäure, sowie in Kali- und Natronlauge. Seine Verbindungen mit Säuren, die Guaninsalze, sind krystallisirbar, aber schon durch Wasser zersetzbar. Auch mit Metallchloriden und Metalloxydsalzen verbindet es sich.

Schwefelsaures Guanin = $C^{10}H^5N^5O^2,HO,SO^3 + 2HO$ verliert bei Behandlung mit Wasser seine Schwefelsäure und hinterlässt Guaninhydrat.

Salpetersaures Guanin; das normale Salz = $C^{10}H^5N^5O^2,HO,NO^5 + 3HO$, das saure = $C^{10}H^5N^5O^2 + 2(HO,NO^5) + 4HO$. In der Lösung desselben gibt salpetersaures Quecksilberoxyd einen weissen, amorphen Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung (Analogie mit Harnstoff, Allantoïn und Alloxan).

Salzsaures Guanin = $C^{10}H^5N^5O^2,HCl + 2HO$. Feine, weisse Nadeln, die bei 100° C. ihr Wasser und bei 200° C. ihre HCl verlieren. Die Platinverbindung = $C^{10}H^5N^5O^2,HCl,PtCl^2 + 4HO$ bildet gelbe Nadeln.

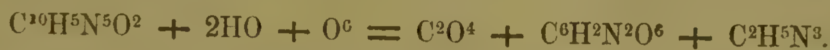
Die **Quecksilberchlorid-Verbindungen** $C^{10}H^5N^5O^2,HCl + HgCl + HO$ und $C^{10}H^5N^5O^2,2HgCl + 5HO$ bilden weisse, feine Kryställchen.

Guanin-Natron = $2NaO,C^{10}H^5N^5O^2 + 12HO$ wird aus einer Lösung des Guanins in Natronlauge durch Weingeist als blättrige Krystalle gefällt, die durch Wasser in freies Guanin und Natronhydrat zerlegt werden.

Verdampft man eine Lösung von Guanin in rauchender Salpetersäure auf einem Platinbleche, so hinterbleibt ein glänzend gelber Rückstand, der auf Zusatz von Kalilauge sich zu rothgelber Flüssigkeit löst, die bei'm Verdampfen violettroth wird. Durch salpetrige Säure wird das Guanin in Xanthin verwandelt (siehe dieses S. 837).

Durch übermangansaures Kali wird das Guanin zersetzt unter Bildung von Oxyguanin $C^{20}H^{14}N^8O^{18}$ (amorphe Gallerte), Harnstoff, Oxalsäure, Ammoniak und Kohlensäure.

Mit Salzsäure und chlorsaurem Kali behandelt, liefert das Guanin Kohlensäure, Parabansäure und Guanidin (auch kleine Mengen vsn Xanthin)



$$C^{10}H^5N^5O^2 + 2HO + O^6 = C^2O^4 + C^6H^2N^2O^6 + C^2H^5N^3.$$

Das **Guanidin** = $C^2H^5N^3$ = C^2N,H^5N^2 bildet in Wasser und Weingeist lösliche, farblose Krystalle von stark alkalischem Geschmack. Es zieht aus der Luft leicht Kohlensäure an und gibt damit das in quadratischen Säulen krystallisirende Salz $C^2H^5N^3,HO,CO^2$. Bei'm Erhitzen entwickelt das kohlensaure Guanidin unter Schmelzung Wasser und kohlensaures Ammoniak und hinterlässt gelbes Pseudomellon C^6N^4.



$$3(C^2H^5N^3,HO,CO^2) = C^6N^4 + 5H^3N + 3CO^2 + 3HO.$$

Das Guanin lässt sich durch die Formel $[C^4H^2(C^2N)O^2,(C^2N)^2H^3N^2]$ ausdrücken, worin $C^4H^2(C^2N)O^2$ – Cyanacetyl ist.

Sarkin.

Syn.: Hypoxanthin (Scheerer).

Formel = $C^{10}H^4N^4O^2$ (Strecker). Aequivalent = 136.

Vorkommen. In der Fleischflüssigkeit, im Blut, in der Milz, in der Leber, in den Nieren u. s. w. 1000 Theile Ochsenfleisch geben nur 0,222 Theile Sarkin.

Darstellung. Die Mutterlauge des Kreatins aus Fleischflüssigkeit (siehe S. 205) wird mit Wasser verdünnt, eine Lösung von essigsaurem Kupferoxyd zugefügt, zum Sieden erhitzt, der entstandene Niederschlag abfiltrirt und mit kochendem Wasser gewaschen. Man vertheilt ihn in Wasser, leitet Schwefelwasserstoffgas hindurch, erhitzt zum Sieden, filtrirt vom gebildeten Schwefelkupfer ab und erhält so eine gelb gefärbte Lösung von Sarkin, aus welcher bei'm Erkalten und bei'm Verdunsten flockiges, sowie am Glase festhaftendes Sarkin sich abscheidet. Zur Reinigung desselben löst man es in siedendem Wasser, fügt etwas Bleioxydhydrat zu, behandelt das Filtrat mit HS und erhält aus der von PbS getrennten Lösung bei'm Verdunsten ganz weisses Sarkin. Sowohl bei'm Bleioxydhydrat, als bei'm Schwefelblei bleibt etwas Sarkin zurück, was man durch Behandlung des ersten mit Schwefelwasserstoff und durch Auskochen des Schwefelbleis mit Ammoniak, worin sich das Sarkin löst, gewinnen kann.

Eigenschaften. Weisse Flocken, die aus mikroskopisch feinen Nadeln bestehen. Löst sich in 300 Theilen kalten und 78 Theilen siedenden Wasser, in 900 Theilen siedenden Alkohol. In verdünnten Säuren löst es sich leichter, als in Wasser, namentlich in verdünnter HCl, SO^3 und NO^5, wobei weder Färbung, noch Gasentwickelung eintritt.

Das im Wasser vertheilte Sarkin löst sich auf Zusatz weniger Tropfen Ammoniak, Kali oder Natron leicht auf und scheidet sich nach Zusatz von wenig Salzsäure oder von überschüssiger Essigsäure wieder ab. Aus der Kalilösung fällt Kohlensäure das Sarkin. Bis auf 150° C. lässt es sich erhitzen, ohne sich zu verändern. In stärkerer Hitze entwickelt es, ohne zu schmelzen, Blausäure und gibt ein Sublimat von Cyanursäure, während Kohle hinterbleibt.

Das Sarkin gleicht im hohen Grade dem Guanin $C^{10}H^5N^5O^2$, dem es sich auch in seiner Zusammensetzung nähert (Guanin = Sarkin minus H, plus H^2N). Wie das Guanin zeigt das Sarkin Fällbarkeit durch salpetersaures Silberoxyd und schwefelsaures Sarkin wird ebenfalls durch Wasser zerlegt; auch gegen Kali verhalten sich beide ähnlich, ebenso gegen Salpetersäure. Die Lösung des reinen Sarkins in Salpetersäure von 1,20 spec. Gew., färbt sich bei'm Eindampfen im Wasserbade nicht und der farblose Rückstand löst sich auch in Kalilauge ohne Färbung. Dampft man aber Sarkin mit rauchender Salpetersäure ein, oder erhitzt man über freiem Feuer Sarkin mit verdünnter Salpetersäure auf Platinblech, so bleibt ein gelber Rückstand, der ähnlich wie der aus Guanin erhaltene mit Kali rothgelb bis violettroth wird.

Behandelt man dieses gelbe Produkt aus Sarkin in kalischer Lösung mit Eisenvitriol, so findet man im Filtrate einen dem Xanthin völlig gleichenden Körper, der durch Essigsäure abgeschieden wird.

Sarkin bildet mit Säuren krystallisirbare, leicht zersetzbare Salze..

Schwefelsaures Sarkin scheidet sich aus einer Lösung des Sarkins in concentrirter Schwefelsäure bei'm Stehen an der Luft in farblosen Nadeln aus, die bei Wasserzusatz in Sarkin und freie Schwefelsäure zerfallen.

Salpetersaures Sarkin erscheint in Krystallen, die denen des essigsauren Natrons gleichen.

Salzsaures Sarkin bildet perlglänzende Tafeln $= C^{10}H^4N^4O^2,HCl + 2HO$.

Das Platindoppelsalz $C^{10}H^4N^4O^2,HCl + PtCl^2$ bildet gelbe Krystalle.

Auch mit Basen vereinigt sich das Sarkin.

So gibt es mit Baryt die Verbindung $2(BaO,HO)C^{10}H^4N^4O^2$.

Sarkinlösung wird durch Chlorzink oder Zinkvitriol nicht gefällt, setzt man jedoch Ammoniak im Ueberschuss zu, so fällt unlösliches Sarkin-Zinkoxyd nieder. Essigsaures Kupferoxyd mit Sarkinlösung gekocht, gibt einen grünen, flockigen Niederschlag.

Bleizucker und Bleiessig fällen Sarkin nicht; mit Bleiessig gekocht, scheidet sich weisses Sarkinbleioxyd aus.

Mit Bleioxydhydrat und Wasser gekocht, gibt das Sarkin eine alkalisch reagirende Lösung von Sarkinbleioxyd.

Eine wässrige Sarkinlösung gibt mit AgO,NO^5 einen flockigen Niederschlag, unlöslich in kalter Salpetersäure, löslich in kochender und daraus bei'm Erkalten als farblose Krystallschüppchen von salpetersaurem Silberoxyd-Sarkin $= C^{10}H^4N^4O^2 + AgO,NO^5$ sich abscheiden. Eine mit Ammoniak versetzte Lösung von AgO,NO^5, gibt mit Sarkinlösung einen weissen, in Wasser unlöslichen gelatinösen Niederschlag von Sarkin-Silberoxyd $= 2AgO,C^{10}H^4N^4O^2$, der bei 120° C. getrocknet durch Wasserverlust $= 2AgO,C^{10}H^3N^4O$ wird.

Xanthin.

Syn.: Xanthicoxyd, Harnoxyd, harnige Säure.

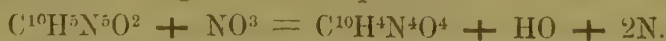
Formel $= C^{10}H^4N^4O^4 = [C^4H^2(C^2N)O^2,C^2O^2,C^2N,H^2N^2]$. Aeq. $= 152$.

Geschichtliches und Vorkommen. Von Marcet 1819 in einem Harnsteine entdeckt, später von Liebig und Wöhler näher untersucht; von Strecker künstlich aus Guanin und Sarkin dargestellt und von Scherer als normaler Bestandtheil des menschlichen und thierischen Körpers erkannt. Scherer fand es im Harne des Menschen, im Muskelfleische des Pferdes, Ochsen, mehrer Fische und in der Ochsenleber; es ist jedoch immer nur in sehr geringer Menge vorhanden und wird von Hypoxanthin (Sarkin), sowie von Harnsäure begleitet.

Abscheidung.

1) Aus den sehr seltenen Xanthinharnsteinen durch Kochen des Steinpulvers mit Kalilauge und Sättigen der filtrirten Lösung mit Kohlensäuregas; das Xanthin fällt in weisslichen Flocken nieder, die getrocknet blassgelblich werden.

2) Künstlich erhält man Xanthin nach Strecker durch Lösen des Guanins in starker kochender Salpetersäure und Zusetzen von KO,NO^3, bis eine reichliche Entwickelung rother Dämpfe stattfindet:



$$C^{10}H^5N^5O^2 + NO^3 = C^{10}H^4N^4O^4 + HO + 2N.$$

Bei'm Verdünnen mit Wasser scheidet sich das Xanthin, gemengt mit einem Nitroprodukt, in gelben Flocken ab; man löst die Flocken in siedendem H^3N und versetzt so lange mit Eisenvitriollösung, bis anstatt des anfänglich niederfallenden braunen Fe^2O^3, schwarzes Fe^3O^4 erscheint. Hierbei wird die Nitroverbindung durch das FeO zu Xanthin reducirt. Bei'm Ver-

dampfen der filtrirten ammoniakalischen Lösung bleibt ein Gemenge von Xanthin und H^4NO,SO^3, welches an kaltes Wasser das Ammoniaksalz abgibt, während Xanthin hinterbleibt.

3) Abscheidung aus dem Harne nach Strecker. Der frische Harn wird im Wasserbade stark eingeengt und zur Fällung von Harnsäure, PO^5 und SO^3 mit Barytwasser versetzt. Das Filtrat wird weiter abgedampft und zum Krystallisiren hingestellt, wobei hauptsächlich Harnstoff-Chlornatrium anschiesst.

Die Mutterlauge wird mit einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd vermischt und zum Sieden erhitzt, der dabei entstehende xanthinhaltige Niederschlag gesammelt, mit siedendem Wasser gewaschen und in Salpetersäure gelöst. Durch Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd fällt man daraus salpetersaures Xanthinsilberoxyd, welches nach dem Erkalten gesammelt, in siedender verdünnter Salpetersäure gelöst, aus der filtrirten Lösung wieder auskrystallisiren gelassen und durch Behandlung mit ammoniakalischer Silberoxydlösung in gelatinöses Xanthinsilberoxyd übergeführt wird. Ausgewaschen, in Wasser vertheilt, mit HS zersetzt und die Lösung heiss filtrirt, gibt dieselbe bei'm Eindampfen im Wasserbade Xanthin als Rückstand.

Eigenschaften. Das Xanthin aus Harnsteinen braucht 14000 Th. kalten und 1200 Th. siedenden Wassers, das aus Guanin künstlich dargestellte Xanthin nur 1950 Th. kalten und 723 Th. siedenden Wassers zur Lösung; sonst stimmen die Eigenschaften beider überein.

Bei'm Erkalten scheidet sich ein Theil des Xanthins in farblosen Flocken, oder als feines Pulver ab, während die Flüssigkeit wochenlang noch trübe bleibt. Das Pulver besteht aus aneinandergereihten Kügelchen, ohne Andeutung von Krystallisation, erscheint getrocknet weiss bis gelblich und nimmt bei'm Drucke Wachsglanz an. Bei'm Abdampfen wässriger Lösungen von Xanthin bleibt dieses als eine sich abblätternde Haut zurück. Am leichtesten löst sich das Xanthin in wässrigen Alkalien und scheidet sich aus diesen an die Luft gestellten Lösungen in deutlich krystallinischen Blättchen ab. Das Xanthin löst sich auch in Ammoniak, in Salzsäure, concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure.

Bei'm Erhitzen in der Proberöhre zersetzt sich das Xanthin unter Entwickelung von kohlensaurem Ammoniak, Blausäure und Cyangas.

Das Xanthin gleicht in seinen Verbindungsverhältnissen dem Guanin und Sarkin, doch treten bei ihm die basischen Eigenschaften noch schwächer hervor, als bei diesen.

Salzsaures Xanthin = $C^{10}H^4N^4O^4,HCl$ bildet feine, seideglänzende Krystalle, löslich in 153 Theilen kalten Wasser; $PtCl^2$ gibt damit gelbe Nadeln. (Salzsaures Sarkin ist löslicher in Wasser als salzsaures Xanthin.)

Schwefelsaures Xanthin = $C^{10}H^4N^4O^4,2(HO,SO^3) + 2HO$ bildet perlglänzende, rhombische Tafeln, welche durch Wasser in SO^3 und freies Xanthin zerlegt werden.

Salpetersaures Xanthin bildet äusserst feine, gelb gefärbte Kryställchen, die mit Salpetersäure auf Platinblech eingekocht, einen gelben Rückstand lassen, der sich mit Kali gelbroth und bei weiterem Abdampfen violettroth färbt (genau so wie Guanin bei gleicher Behandlung).

Kalt gesättigte wässrige Xanthinlösung gibt mit HgCl einen weissen Niederschlag, mit essigsaurem Kupferoxyd in der Kälte keine Fällung, aber bei'm Kochen eine Abscheidung gelbgrüner Flocken; AgO,NO^5 fällt die wässrige Xanthinlösung gallertartig, der Niederschlag ist unlöslich in H^3N, löslich in NO^5.

Eine ammoniakalische Xanthinlösung gibt mit ZnCl, CdCl und Bleizucker weisse Niederschläge und mit salpetersaurem Silberoxyd farbloses, gelatinöses Xanthinsilberoxyd = $2AgO,C^{10}H^{4}N^{4}O^{4}$.

Aus salpetersaurer Xanthinlösung fällt AgO,NO^{5} Flocken von salpetersaurem Xanthinsilberoxyd, die bei'm Kochen sich lösen, bei'm Erkalten krystallinisch wieder herausfallen und bei'm Waschen mit Wasser durch Verlust von NO^{5} in Xanthinsilberoxyd verwandelt werden.

Das Xanthin, in Berührung mit etwas Ferment und Wasser, einige Zeit stehen gelassen, liefert neben anderen Produkten auch Harnsäure $C^{10}H^{4}N^{4}O^{6}$.

B. Stickstoffhaltige thierische Säuren.

Harnsäure.

Acidum uricum.

Formel = $C^{10}H^{4}N^{4}O^{6}$ = $2HO,C^{10}H^{2}N^{4}O^{4}$. Aequivalent = 168.

Geschichtliches. Entdeckt von Scheele 1776. Zuerst gründlich untersucht von Liebig und Wöhler (Annalen der Pharmacie Juni 1838, Bd. XXVI. S. 241—340); Berzelius äusserte sich über diese Untersuchung (Jahresb. 1839 S. 558): „wir erwarten mit gespannter Aufmerksamkeit die Fortsetzung dieser ausgezeichneten Arbeit, deren bewunderungswürdig reicher Schatz von Thatsachen hier vorliegt. Unter den Chemikern, welche diesen Schatz noch vermehrt haben, sind besonders zu nennen: Adolph Schlieper, Georg Städeler und Adolph Baeyer.

Vorkommen. Im Harne des Menschen zu etwa 1 Promille. (Ein gesunder Mann scheidet innerhalb 24 Stunden gegen 0,5 Gramme Harnsäure im Harne aus.) Der Harn fleischfressender Thiere ist noch ärmer an Harnsäure; am wenigsten Harnsäure enthält der Harn der Pflanzenfresser. Die meisten menschlichen Harnsteine bestehen vorherrschend aus Harnsäure (vergl. S. 831). Der Harn der Vögel und Amphibien enthält Harnsäure in Menge. Der breiförmige Urin der Schlangen besteht grösstentheils aus saurem harnsauren Ammoniak. Der Guano enthält viel Harnsäure (vergl. S. 834). Das Sediment aus Fieberharn und die Gichtknoten enthalten Harnsäure, theilweise an Natron und Ammoniak gebunden. Man hat die Gegenwart der Harnsäure im Blute, in den Lungen, in der Leber, ja im Gehirn nachgewiesen. Auch die Excremente der Insekten und der Schnecken (z. B. von Helix pomatia) enthalten Harnsäure.

Abscheidung.

1) Aus Menschenharn. Man vermischt denselben mit etwas Salzsäure und überlässt die Flüssigkeit 24 Stunden lang der Ruhe; die vorhandene Harnsäure hat sich dann als Absatz und an den Glaswandungen haltend krystallinisch abgeschieden.

2) Aus Schlangenexcrementen. Man kocht die kreidigen Excremente nach dem Zerreiben mit verdünnter Natronlauge bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs, filtrirt und vermischt das noch heisse Filtrat mit Salmiak, wodurch harnsaures Ammoniak gefällt wird, welches man mit kaltem Wasser wäscht, auspresst und in kochende verdünnte Salzsäure einträgt, welche daraus die Harnsäure abscheidet.

3) Aus Guano. Man kocht denselben mit Pottasche, gebranntem Kalk und Wasser mehre Stunden lang, filtrirt, dampft das Filtrat so weit ab, dass es zu Brei gesteht und presst diesen noch heiss aus. Das so gewonnene saure harnsaure Kali wird in Wasser vertheilt, mit Salzsäure zersetzt und die abgeschiedene Harnsäure mit Wasser gewaschen. Abermals in verdünnter Kalilauge gelöst und zu Brei eingedampft und dieser heiss gepresst, kocht man das so erhaltene saure harnsaure Kali mit dem 2fachen Volumen Wasser unter Umrühren und presst aus. Nachdem diese Operationen noch 2—3 Mal wiederholt worden sind, löst man das nun weiss gewordene saure harnsaure Kali in heisser, verdünnter Kalilauge und fällt es daraus durch Salzsäure (Bensch).

Auch durch Auskochen des Guano's mit einer Lösung von Borax in der 120fachen Wassermenge und Fällen der filtrirten Abkochung mit HCl erhält man daraus die Harnsäure.

Zur Reinigung gefärbter Harnsäure vermischt man (nach Gössmann), die siedende alkalische Lösung derselben mit kleinen Mengen von KO,Mn^2O^7, bis eine abfiltrirte Probe, in Salzsäure eingetragen, einen rein weissen Niederschlag gibt und fällt dann aus der gesammten filtrirten Lösung die Harnsäure durch Salzsäure.

Eigenschaften der Harnsäure. Sie krystallisirt in Formen des rhombischen Systems (in rhombischen Verticalprismen und rectangulären Tafeln; gewöhnlich in rhombischen Tafeln, deren stumpfe Winkel abgerundet sind: in sogenannten Wetzsteinformen). Die Schüppchen der reinen Harnsäure sind farblos oder weiss (die aus Menschenharn durch HCl gefällte rohe Harnsäure erscheint durch anhängenden Harnfarbstoff gelb bis röthlichbraun gefärbt).

Sie braucht 15000 Theile Wasser von 20° C. und 1800 Theile siedendes Wasser zur Lösung; sie ist unlöslich in Weingeist und Aether.

Feuchte Harnsäure röthet das feuchte blaue Lacmuspapier.

In erhitzter Salzsäure ist sie löslicher, als in reinem heissen Wasser.

Concentrirte Schwefelsäure löst in der Wärme viel Harnsäure und setzt bei'm Erkalten Krystalle von schwefelsaurer Harnsäure $= C^{10}H^4N^4O^6 + 8(HO,SO^3)$ ab, welche durch Wasser in freie Schwefelsäure und freie Harnsäure zerfällt werden.

Die Harnsäure löst sich leicht in Kalilauge und Natronlauge, sowie in den wässrigen Lösungen der borsauren, phosphorsauren, milchsauren und essigsauren Alkalien.

Die Lösung der Harnsäure in dem für sich schwach alkalisch reagirenden phosphorsauren Natron ($2NaO,HO,PO^5$) röthet das blaue Lacmuspapier. (Einer solchen Verbindung schreibt man die saure Reaction des normalen Menschenharns zu.) Freie Säuren scheiden aus diesen Lösungen Harnsäure aus; freie Kohlensäure hingegen fällt daraus nur saures harnsaures Alkali.

Harnsaure Salze. Die Harnsäure ist zweibasisch; die normalen harnsauren Alkalien reagiren alkalisch und sind leichter in Wasser löslich, als die sauren harnsauren Alkalien. Sie sind aber sammt den harnsauren Erdalkalien leichter in Wasser löslich als die reine Harnsäure. Am leichtesten löslich ist das harnsaure Lithion.

Harnsaures Ammoniumoxyd, saures — $H^4NO,HO,C^{10}H^2N^4O^4$ bildet weisse Nädelchen, löslich in 1600 Theilen Wasser.

Harnsaures Kali:

a) normales Salz $= 2KO,C^{10}H^2H^4O^4$, farblose Nadeln in 30 Theilen kaltem Wasser löslich; bräunt Curcumapapier;

b) saures Salz $= KO,HO,C^{10}H^2N^4O^4$, farblose Nadeln, in 700 Theilen Wasser von 20° C. und in 70 Theilen siedenden Wasser löslich.

Harnsaures Natron:

a) normales Salz $= 2NaO,C^{10}H^2N^4O^4 + 2HO$, warzige Krystalle von alkalischer Reaction, löslich in 80 Theilen siedendem Wasser;

b) saures Salz $= NaO,HO,C^{10}H^2N^4O^4 + HO$, mikroskopische rhombische Täfelchen, sternförmig gruppirt. Löslich in 1200 Theilen Wasser bei 15° C. und in 124 Theilen siedenden Wasser zu neutral reagirender Flüssigkeit. Es wird durch CO^2 aus der wässrigen Lösung des normalen Salzes gefällt. Findet sich in den Gichtknoten.

Harnsaures Lithion $= LiO,HO,C^{10}H^2N^4O^4$, löst sich (nach G. v. Schilling) in 368 Theilen Wasser von 20° C., in 116 Theilen Wasser von 39° C. und in 39 Theilen siedenden Wasser.

Harnsaurer Kalk:

a) normales Salz $= 2CaO,C^{10}H^2N^4O^4$, löst sich in 1500 Theilen kalten und 1440 Theilen siedenden Wasser;

b) saures Salz $= CaO,HO,C^{10}H^2N^4O^4 + 4HO$, löst sich in 603 Theilen kalten und 276 Theilen siedenden Wasser.

Harnsaure Talkerde $= MgO,HO,C^{10}H^2N^4O^4 + 6HO$, bildet weisse Nadeln von neutraler Reaction, löslich in 4000 Theilen kalten und in 150 Theilen siedenden Wasser.

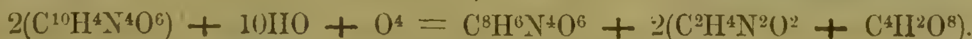
Zersetzungsprodukte der Harnsäure.

1) Bei der trockenen Destillation liefert die Harnsäure, ohne vorher zu schmelzen, ein Sublimat von Cyansäure, Harnstoff und Cyanammonium; in der Retorte bleibt Stickstoffkohle.

2) Mit Wasser in eine Glasröhre eingeschlossen, 8 Tage lang bei 100° bis 140° C. erhitzt, zerlegt sich die Harnsäure nur theilweise und als Hauptprodukte treten Kohlensäure und saures harnsaures Ammoniak auf, letzteres gefärbt durch einen gelben Farbstoff (der keine Mykomelinsäure ist).

3) Mit übermangansaurem Kali behandelt, liefert die Harnsäure bei gelinder Einwirkung Allantoïn (siehe S. 843), bei kräftiger Einwirkung Oxalsäure, Harnstoff und Kohlensäure.

4 Bei Einwirkung von Bleihyperoxyd auf im Wasser vertheilte Harnsäure entstehen Allantoïn $C^8H^6N^4O^6$, Harnstoff und Oxalsäure:



$$2(C^{10}H^4N^4O^6) + 10HO + O^4 = C^8H^6N^4O^6 + 2(C^2H^4N^2O^2 + C^4H^2O^8).$$

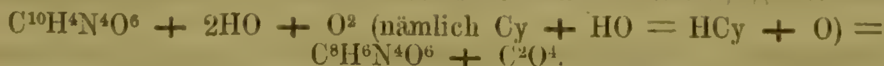
Wird das entstandene Allantoïn mit Kalilauge oder Barytwasser gekocht, so zerlegt es sich vollständig in Oxalsäure und Ammoniak



$$C^8H^6N^4O^6 + 10HO = 2(H^3N + C^4H^2O^8).$$

Also sind Oxalsäure, Harnstoff und Ammoniak die Hauptzersetzungsprodukte einer gelinden Oxydation der Harnsäure.

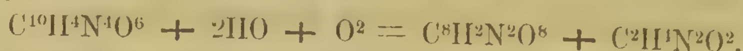
5) Mit Kaliumeisencyanid und Kalilauge behandelt, liefert die Harnsäure Allantoïn und Kohlensäure. Hierbei wird das erstere Salz zu Kaliumeisencyanür reducirt:



$$C^{10}H^4N^4O^6 + 2HO + O^2 \text{ (nämlich } Cy + HO = HCy + O) = C^8H^6N^4O^6 + C^2O^4.$$

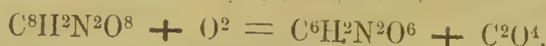
Als Nebenprodukt entsteht Lanthanursäure $C^6H^4N^2O^6$.

6) Mit Salpetersäure behandelt, liefert die Harnsäure Alloxantin $C^{16}H^4N^4O^{14}$, Alloxan $C^8H^2N^2O^8$ und Harnstoff; das Alloxan z. B. nach der Gleichung:



$$C^{10}H^4N^4O^6 + 2HO + O^2 = C^8H^2N^2O^8 + C^2H^4N^2O^2.$$

Bei weiterer Einwirkung der Salpetersäure wird der Harnstoff in Ammoniak, Stickgas, Kohlensäure und Wasser zerlegt (siehe S. 829 bei Harnstoff, Einwirkung der salpetrigen Säure auf denselben); auch das Alloxan erfährt eine weitere Zersetzung in Parabansäure $C^6H^2N^2O^6$ und Kohlensäure:



$$C^8H^2N^2O^8 + O^2 = C^6H^2N^2O^6 + C^2O^4.$$

Die Parabansäure verwandelt sich durch Wasseraufnahme in Oxalursäure $C^6H^4N^2O^8$:



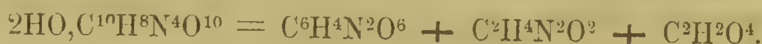
$$C^6H^2N^2O^6 + 2HO = C^6H^4N^2O^8.$$

Wird die wässrige Lösung der Oxalursäure eine Zeitlang im Sieden erhalten, so verwandelt sich diese Säure in Oxalsäure und oxalsauren Harnstoff.

7) Harnsäure, mit Bierhefe und Wasser bei 32° C. stehen gelassen, zerlegt sich in Harnstoff, oxalsaures und kohlensaures Ammoniak.

8) Harnsaure Salze, Hunden eingegeben, kommen im Harne derselben nicht wieder zum Vorschein, statt ihrer aber Harnstoff und oxalsaure Salze.

9) Durch längere Einwirkung von Kalilauge auf Harnsäure, entsteht Uroxansäure $2HO, C^{10}H^8N^4O^{10}$, die sich durch ein Mehr von 6HO von der Harnsäure unterscheidet; nebenbei bilden sich auch Ammoniak, Harnstoff, Oxalsäure, Ameisensäure, Lanthanursäure $C^6H^4N^2O^6$ und eine andere noch namenlose Säure.



$$2HO, C^{10}H^8N^4O^{10} = C^6H^4N^2O^6 + C^2H^4N^2O^2 + C^2H^2O^4.$$

10) Selbst bei langem Kochen mit concentrirter Salzsäure wird die Harnsäure nicht verändert. Bei mässiger Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali auf Harnsäure entstehen Alloxan und Harnstoff (wie durch Salpetersäure unter Nro. 6).

Von Chlorkalk wird die Harnsäure unter Entwickelung von Stickgas zersetzt.

11) Harnsäure, mit Kupferoxydhydrat und überschüssiger Kalilauge gekocht, wird zersetzt und reducirt dabei das Cu^2O^2 zu Cu^2O.

(Mithin Vorsicht bei Benutzung der Trommer'schen Probe zur Zuckernachweisung im Harne.)

12) Harnsäure, in wässrigem kohlensauren Natron gelöst, mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, reducirt daraus metallisches Silber.

Zur Erkennung der Harnsäure dient gewöhnlich ihre Fähigkeit, purpursaures Ammoniak (Murexid) zu bilden, wenn ihre salpetersaure Lösung in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft und der zwiebelrothe Rückstand mit H^3N benetzt wird; dabei färbt es sich purpurroth und mit Kalilauge violett bis blau.

Umwandlungsprodukte der Harnsäure mit 10 Aeq. Kohlenstoff.

Uroxansäure $= C^{10}H^{10}N^4O^{12} = 2HO, C^{10}H^8N^4O^{10}$ (entdeckt 1851 von Städeler).

Ihre Bildung siehe auf voriger Seite unter Nr. 9. Sie bildet farblose Prismen, die sich in heissem Wasser lösen, wobei die Uroxansäure jedoch schon eine Zersetzung erleidet und Kohlensäure entwickelt. Löst sich in Ammoniak leicht auf. Ihr Kalisalz = $2KO,C^{10}H^{8}N^{4}O^{10} + 6HO$ krystallisirt in leicht löslichen Tafeln.

Pseudoharnsäure = $C^{10}H^{6}N^{4}O^{8}$ (entdeckt 1860 von A. Schlieper und A. Baeyer).

Das Kalisalz derselben setzt sich krystallinisch ab bei'm Erhitzen von Uramil oder Murexid mit einem Ueberschuss einer concentrirten Lösung von cyansaurem Kali, bis die Flüssigkeit an der Luft sich nicht mehr röthet; Salzsäure scheidet aus der Lösung die Pseudoharnsäure als weisses Pulver ab, bestehend aus zarten Prismen. Diese sind geschmack- und geruchlos, verlieren bei 160° C. nichts an Gewicht, sind sehr wenig löslich in Wasser, aber leicht löslich in Aetzkalilauge. In Wasser vertheilt und mit PbO^2 behandelt, entwickelt sie CO^2 unter Bildung von pseudoharnsaurem und oxalsaurem Bleioxyd und Harnstoff; aber es entsteht dabei kein Allantoïn. Mit Salpetersäure behandelt, gibt die Pseudoharnsäure leicht Alloxan.

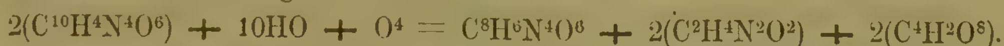
Pseudoharnsaures Kali = $KO,C^{10}H^{5}N^{4}O^{7} + 2HO$ bildet glänzende Schüppchen, die bei 180° C. unter Zersetzung roth werden. Ein Salz mit 2KO scheint nicht zu existiren.

Ueber Baeyer's Malobiursäure = $C^{10}H^{5}N^{3}O^{8} = HO,C^{10}H^{4}N^{3}O^{7}$ siehe Ann. Chem. Pharm. Sept. 1865.

Zersetzungsprodukte der Harnsäure mit 8 oder 16 Aequivalenten Kohlenstoff.

Allantoïn = $C^{8}H^{6}N^{4}O^{6}$. Entdeckt 1800 von Vauquelin und Buniva, von Wöhler und Liebig genau untersucht und aus Harnsäure erzeugt. Findet sich im Harn noch säugender Kälber, im Harn der Hunde bei Störung der Respiration, im Harne des Menschen nach dem Genusse grösserer Mengen von Gerbsäure. Reich daran ist die Allantoïsflüssigkeit der Kühe (d. i. der Harn des Foetus), woraus es nach dem Concentriren durch Eindampfen krystallisirt erhalten werden kann (Wöhler).

Aus Harnsäure erhält man es durch Erhitzen der mit Wasser zu dünnem Brei angerührten Säure bis fast zum Sieden und Hinzufügung von feinzerriebenem Bleihyperoxyd in kleinen Portionen, bis eine bleibende helle Chocoladefarbe der Mischung anzeigt, dass ein kleiner Ueberschuss von PbO^2 vorhanden ist. Nun filtrirt man die Flüssigkeit siedend heiss vom Ungelösten ab, wäscht dieses einigemale mit siedendem Wasser nach und lässt erkalten, wo sich dann das Allantoïn in Krystallen absetzt. Man löst die Krystalle in Wasser, entfernt einen PbO-gehalt daraus durch HS und lässt krystalliren. Die Mutterlaugen enthalten den gebildeten Harnstoff und bei dem unlöslichen Bleioxyd befindet sich die erzeugte Oxalsäure.



$$2(C^{10}H^{4}N^{4}O^{6}) + 10HO + O^{4} = C^{8}H^{6}N^{4}O^{6} + 2(C^{2}H^{4}N^{2}O^{2}) + 2(C^{4}H^{2}O^{8}).$$

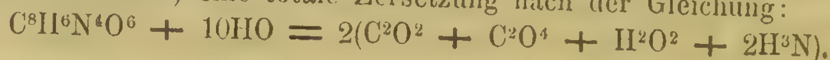
Eigenschaften des Allantoïns. Farblose, glänzende Prismen, ohne Geschmack und ohne Reaction auf Lacmuspapier. Löst sich in 160 Theilen Wasser bei 20° C. und in 30 Theilen siedenden Wasser, auch in Weingeist. Bei'm Erhitzen zersetzt es sich. Wird durch salpetersaures Quecksilberoxyd gefällt (ähnlich wie Harnstoff). Eine heisse Allantoïnlösung mit AgO,NO^5 gemischt und mit H^3N versetzt, gibt einen weissen Niederschlag von Allantoïnsilberoxyd = $AgO,C^{8}H^{5}N^{4}O^{5}$. Auch mit ZnO, CdO, PbO, CuO und HgO gibt es Verbindungen.

Mit Kalilauge oder Barytwasser gekocht, zerfällt es in Ammoniak und Oxalsäure.



$$C^{8}H^{6}N^{4}O^{6} + 10HO = 2(C^{4}H^{2}O^{8} + 2H^{3}N).$$

Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, erleidet das Allantoïn (analog dem Harnstoff) eine totale Zersetzung nach der Gleichung:

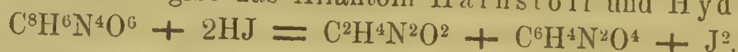


$$C^8H^6N^4O^6 + 10HO = 2(C^2O^2 + C^2O^4 + H^2O^2 + 2H^3N).$$

Mit überschüssigem PbO^2 und Wasser (oder mit Salpetersäure) erwärmt, liefert es eine amorphe, zerfliessliche, noch wenig gekannte Säure (Allantursäure) und Harnstoff.

In starker Kalilauge gelöst, geht es nach einiger Zeit in Hydantoïnsäure und in die unkrystallisirbare Lanthanursäure $C^6H^4N^2O^6$ über.

Mit HJ behandelt gibt das Allantoïn Harnstoff und Hydantoïn:



$$C^8H^6N^4O^6 + 2HJ = C^2H^4N^2O^2 + C^6H^4N^2O^4 + J^2.$$

Das Hydantoïn $= C^6H^4N^2O^4$ bildet farblose, harte Krystalle, leicht löslich in Wasser und von schwach süssem Geschmack.

Mit Hefe versetzte Allantoïnlösung wird nach mehrtägigem Stehen bei 30° C. stark ammoniakalisch, das Allantoïn ist verschwunden und statt dessen findet man die Ammoniaksalze einer syrupartigen Säure, sowie Oxalsäure und Kohlensäure.

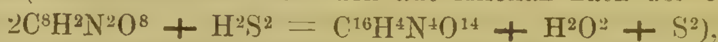
Alloxan oder Mesoxalharnstoff.

Formel $= C^8H^2N^2O^8 + 8HO$ (aus warmbereiteter wässriger Lösung bei'm Erkalten in Rhombenoctaedern krystallisirt, verwitternd); $= C^8H^2N^2O^8 + 2HO$ (bei'm Abdampfen in der Wärme entstehende, nicht verwitternde Krystalle von Augitform); das wasserfreie, bei 150° bis 160° C. getrocknete Alloxan $= C^8H^2N^2O^8 = C^2O^2,(C^6O^6),H^2N^2$. Aequivalent = 142.

Entdeckt 1817 von Brugnatelli (dessen erythrische Säure); später von Liebig und Wöhler genauer untersucht.

Darstellung von Alloxan (und Alloxantin). 1) Nach Gregory. Man trägt in 1700 Gewichtstheile Salpetersäure von 1,412 spec. Gew., welche sich in einer flachen Porzellanschale befinden, nach und nach unter Umrühren 1200 Gramme Harnsäure ein, wobei gelindes Warmwerden gestattet ist, aber zu starke Erhitzung durch Abkühlen der Schale in Wasser zu verhüten ist, weil sonst das schon gebildete Alloxan unter starkem Brausen zerstört werden würde. Unter gleichzeitiger Bildung von H^3N und C^2O^4 entsteht Alloxan und scheidet sich als weisses krystallinisches Pulver ab. Nach 12stündigem Stehen in der Kälte bringt man das ausgeschiedene Alloxan auf einen mit grobem Glaspulver bedeckten Trichter, verdrängt die Reste der Mutterlauge vorsichtig durch eiskaltes Wasser, bis das Ablaufende nur noch schwach sauer ist, löst die Krystalle in möglichst wenig Wasser von 50° bis 60° C., filtrirt, erkältet zum Krystallisiren und sammelt die Krystalle.

Sämmtliche Mutterlaugen mischt man mit der 3fachen Wassermenge, behandelt sie mit HS-gas und lässt an der Luft verdunsten. Es krystallisirt Alloxantin ($= C^{16}H^4N^4O^{14}$ entstanden aus Alloxan nach der Gleichung:



$$2C^8H^2N^2O^8 + H^2S^2 = C^{16}H^4N^4O^{14} + H^2O^2 + S^2),$$

später Parabansäure $C^6H^2N^2O^6$ und zwar von dieser um so weniger, je besser die Arbeit gelungen ist. Ausbeute aus 100 Theilen Harnsäure 90 Theile kryst. Alloxan + 8HO und so viel Alloxantin, dass dieses 10 Theilen jener Alloxankrystalle entspricht.

2) Nach Schlieper mischt man in einer Porzellanschale 4 Unzen Harnsäure mit 8 Unzen Salzsäure von mittler Stärke und trägt nach und nach eine Unze feingepulvertes chlorsaures Kali ein. Das Gemisch erwärmt sich hierbei und wird immer flüssiger. Die Zersetzung geht ohne

CO^2-entwickelung vor sich und die Harnsäure zerfällt gerade auf in Alloxan und Harnstoff:



$$C^{10}H^2N^4O^6 + 2HO + O^2 = C^8H^2N^2O^8 + C^2H^4N^2O^2.$$

Chlor darf sich dabei nicht entwickeln; man vermeidet dies durch langsames Eintragen des KO,ClO^5 und gutes Umrühren. Hat man $^3/_4$ bis $^4/_5$ des KO,ClO^5 eingetragen und etwa $^1/_2$ Stunde Zeit darauf verwendet, so verdünnt man mit dem 2fachen Volumen Wasser, lässt 2 bis 3 Stunden lang absetzen, giesst die (Alloxan und Harnstoff enthaltende) Lösung in ein anderes Gefäss, mischt den Rest der Harnsäure mit etwas *starker Salzsäure*, erwärmt auf 50° C. und trägt den Rest des KO,ClO^5 langsam ein, bis die Harnsäure gelöst ist. (Lässt man das Gemisch zu heiss werden und trägt das KO,ClO^5 zu schnell ein, so geht das darin vorhandene Alloxan durch weitere Zersetzung verloren).

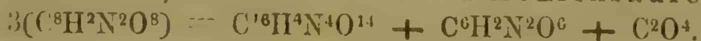
Die erhaltenen Lösungen von *Alloxan* und *Harnstoff* behandelt man mit *Schwefelwasserstoffgas* und entzieht dem aus *Alloxantin* und *Schwefel* bestehenden Niederschlage das *Alloxantin* durch *kochendes Wasser*. (Der *Harnstoff* der Mutterlauge kann durch Behandeln derselben mit PbO, Filtriren, Einleiten von HS in das Filtrat, Concentriren und Zusatz von NO^5 als salpetersaures Salz gewonnen werden).

Das so aus 4 Unzen Harnsäure gewonnene *Alloxantin* beträgt nahezu 3 Unzen. Man wandelt es in *Alloxan* um, indem man die Hälfte des Alloxantins in einem Glaskolben mit der 2fachen Wassermenge zum Sieden erhitzt und nach und nach *Salpetersäure* eintröpfelt. Sobald ein Aufbrausen (von entweichendem NO^2-gas) beginnt, unterbricht man den Zusatz von NO^5, setzt den Kolben in ein Bad mit siedendem Wasser, in welchem die Oxydation des Alloxantins zu Alloxan unter Auflösung des ersteren regelmässig von Statten geht. Sobald das Alloxantin beinahe verschwunden ist, trägt man von der *zurückbehaltenen Hälfte* desselben nach und nach ein; hört die Einwirkung auf, so genügen *einige Tropfen* NO^5, um sie wieder in den Gang zu bringen. Man leitet die Arbeit so, dass zuletzt noch *ein wenig Alloxantin* im Ueberschuss ist, versetzt die Lösung noch mit 3 bis 4 Tropfen *Salpetersäure*, um das noch vorhandene Alloxantin in Alloxan umzuwandeln und lässt erkalten, wobei man eine reichliche Krystallisation von Alloxan erhält. 3 Theile Alloxantin geben 4 Theile kryst. Alloxan.

Eigenschaften. Die farblosen Krystalle des Alloxans verlieren bei 100° C. 6 Aequivalente und bei 150° bis 160° C. noch 2 Aequivalente Wasser; das hinterbleibende wasserfreie Alloxan wird dabei durch beginnende Zersetzung blassbraunroth. Das Alloxan ist *sehr löslich in Wasser*, die Lösung schmeckt unangenehm säuerlich salzig, fast metallisch, röthet Lacmus, welche Eigenschaft zwar bei'm Zusammenbringen mit Basen verschwindet, ohne dass aber dabei wahre Alloxansalze entstehen. So gibt Bleioxyd mit Alloxanlösung gekocht keine Verbindung und weder CaO,CO^2, noch BaO,CO^2 werden von derselben zersetzt. Die wässrige Alloxanlösung ertheilt der Haut nach einiger Zeit eine Purpurfarbe und einen widrigen Geruch. Alloxan löst sich auch in Weingeist. Mit Eisenvitriol färbt es sich tief *indigblau*. Mit saurem schwefligsauren Kali gibt es (gleich den *Aldehyden*) eine *krystallisirbare Verbindung* = $KO,HO,C^8H^4N^2O^{10},S^2O^4$ (*Wuth*). Mit Quecksilberoxyd gibt es die Verbindung $2HgO,2HO + C^8H^4N^2O^{10}$, ein weisses, bei 100° C. getrocknet gelb werdendes Pulver. (Mit HgCl verbindet sich das Alloxan nicht).
Durch *salpetersaures Quecksilberoxyd* wird das Alloxan aus seiner wässrigen Lösung gefällt (wie Allantoïn und Harnstoff); aber mit anderen Metallsalzen und mit Säuren geht es keine Verbindungen ein.

Zersetzungen des Alloxans:

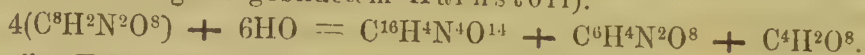
1) Das krystallisirte Alloxan zersetzt sich bei'm Kochen seiner wässrigen Lösung oder bei längerem Aufbewahren von freien Stücken unter Bildung von *Alloxantin* $C^{16}H^4N^4O^{14}$, *Parabansäure* und *Kohlensäure*:



$$3(C^8H^2N^2O^8) = C^{16}H^4N^4O^{14} + C^6H^2N^2O^6 + C^2O^4.$$

(Die Parabansäure geht durch Wasseraufnahme in Oxalursäure über, diese spaltet sich in Oxalsäure und Harnstoff, der zuletzt in kohlens. Ammoniak zerfällt. Dieser Process erklärt die Anwesenheit der Oxalsäure unter den Produkten der Verwesung der Harnsäure z. B. im Guano).

2) Alloxan, mit Salzsäure erhitzt, gibt Alloxantin, Oxalursäure und Oxalsäure und bei längerem Kochen entstehen aus der Oxalursäure $= C^6H^4N^2O^8$: Ammoniak, Oxalsäure und Kohlensäure. (H^3N und C^2O^4 entstehen aus anfänglich gebildetem Harnstoff).



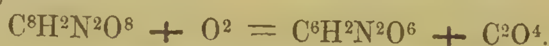
$$4(C^8H^2N^2O^8) + 6HO = C^{16}H^4N^4O^{14} + C^6H^4N^2O^8 + C^4H^2O^8.$$

Auch bei'm Erhitzen des Alloxans mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Alloxantin.

3) Alloxan, in weingeistiger Lösung mit Jodäthyl erhitzt, liefert Alloxantin, saures oxalsaures Ammoniak und C^2O^4.

4) Salzsäure und Zink, auf Alloxan einwirkend, reduciren es zu Alloxantin; ebenso wirkt Schwefelwasserstoffgas, wobei S abgeschieden wird. Lässt man diese reducirenden Stoffe länger und in der Wärme einwirken, so entsteht Dialursäure $= C^8H^4N^2O^8$ ($=$ Alloxan $+ H^2$).

5) Durch Salpetersäure wird Alloxan zu Parabansäure und Kohlensäure oxydirt:



$$C^8H^2N^2O^8 + O^2 = C^6H^2N^2O^6 + C^2O^4.$$

6) Mit Bleihyperoxyd gekocht zerfällt das Alloxan in Oxalsäure, Harnstoff und Kohlensäure.

7) Mit Ammoniakflüssigkeit erwärmt färbt sich die Alloxanlösung gelb und aus der concentrirten Mischung scheidet sich gelbes mykomelinsaures Ammoniak gallertartig ab; verdünnte SO^3 trennt davon das Ammoniak und die Mykomelinsäure ($= C^8H^4N^4O^4$?) wird als gallertartige Abscheidung erhalten, die getrocknet ein gelbes, erdiges und geschmackloses Pulver darstellt:



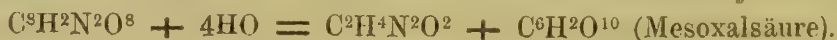
$$C^8H^2N^2O^8 + 2H^3N = C^8H^4N^4O^4 + 4HO.$$

8) Wird eine Lösung von Alloxan mit Baryt- oder Kalkwasser vermischt, so bleibt sie bei Ueberschuss von Alloxan klar und farblos; aber bei Ueberschuss von Erdkali entsteht sogleich ein weisser krystallinischer Niederschlag von alloxansaurem Baryt oder Kalk.

Eine Lösung von AgO,NO^5 wird durch Alloxan nicht getrübt, aber auf Zusatz von Ammoniak entsteht ein weisser, bei'm Kochen gelblich werdender Niederschlag von alloxansaurem Silberoxyd.

Die **Alloxansäure** $= C^8H^4N^2O^{10} = 2HO,C^8H^2N^2O^8$ besitzt die nämliche proc. Zusammensetzung wie das Alloxan, allein ihre kräftig saure Natur unterscheidet sie wesentlich von diesem. Sie bildet, aus ihrem Barytsalz durch SO^3 abgeschieden, eine strahlig krystallinische, sehr leicht lösliche, sehr saure Masse, löst Zink unter H-entwickelung auf, wird durch HS nicht verändert und lässt sich nicht wieder in Alloxan zurückverwandeln.

Alloxansaurer Baryt $= 2BaO,C^8H^2N^2O^8 + 8HO$ bildet kleine, sehr schwer lösliche Krystalle. Wird die Lösung desselben zum Sieden erhitzt, so zerfällt das Salz in Harnstoff und mesoxalsauren Baryt:

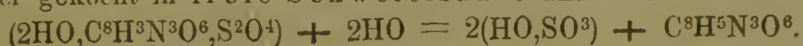


$$C^8H^2N^2O^8 + 4HO = C^2H^4N^2O^2 + C^6H^2O^{10} \text{ (Mesoxalsäure).}$$

Alloxansaures Silberoxyd $= 2AgO,C^8H^2N^2O^8$ wird bei'm Erhitzen mit Wasser unter lebhaftem Aufbrausen schwarz durch reducirtes Silber.

Wird die concentrirte wässrige Lösung der Alloxansäure anhaltend gekocht, so zerfällt diese letztere in Kohlensäure, in Difluan (= $C^6H^4N^2O^5$, eine neutrale, amorphe, leicht lösliche und zerfliessliche Masse), in Oxalantin = Leukotursäure (= $C^6H^3N^2O^6$ = $C^{12}H^4N^4O^{10}$ + 2HO, ein nur in siedendem Wasser lösliches krystallinisches Pulver) und in einen namenlos gebliebenen krystallinischen Körper = $C^6H^5N^3O^4$.

9) Fügt man zu einer Alloxanlösung zuerst schweflige Säure, dann kohlensaures Ammoniak und kocht einige Zeit, so scheiden sich bei'm Erkalten perlmutterglänzende Blättchen von thionursaurem Ammoniak aus = $2H^4NO,C^8H^3N^3O^6,S^2O^4$ ab. Des daraus durch Bleizucker gefällte thionursaure Bleioxyd gibt mit HS behandelt freie Thionursäure als weisse Nadeln, die mit Wasser gekocht in freie Schwefelsäure und Dialuramid zerfallen:



$$(2HO,C^8H^3N^3O^6,S^2O^4) + 2HO = 2(HO,SO^3) + C^8H^5N^3O^6.$$

Dialursäure.

Formel = $C^8H^4N^2O^8$ = $HO,C^8H^3N^2O^7$.

Darstellung. 1) Man leitet in siedende wässrige Lösung des Alloxantins anhaltend HS, filtrirt vom ausgeschiedenen Schwefel ab, und fügt kohlensaures Ammoniak zum Filtrate. Der hierdurch bewirkte feine krystallinische Niederschlag von schwer löslichem dialursaurem Ammoniak = $H^4NO,C^8H^3N^2O^7$, gibt bei'm Auflösen in erwärmter Salzsäure und Erkalten Dialursäure in Krystallen:



$$C^{16}H^4N^4O^{14} + 2HO + 2HS = 2(C^8H^4N^2O^8) + S^2.$$

2) Man versetzt eine wässrige Alloxanlösung mit einigen Tropfen Blausäure und mit einer Lösung von kohlensaurem Kali bis zur schwach alkalischen Reaction. Hierbei scheidet sich das schwer lösliche dialursaures Kali in körnigen Krystallen ab, während oxalursaures Kali gelöst bleibt:

$$2(C^8H^2N^2O^8) + (2KO,C^2O^4) + 2HO = KO,C^8H^3N^2O^7 + KO,C^6H^3N^2O^7 + 2C^2O^4.$$

Eigenschaften der Dialursäure. Farblose Nadeln von stark saurer Reaction, die an der Luft durch Sauerstoffaufnahme in Alloxantin übergehen. Mischt man ihre Lösung mit einer solchen von Alloxan, so scheidet sich Alloxantin aus; letzteres kann deshalb als dialursaures Alloxan angesehen werden.

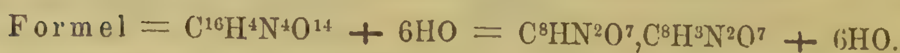
Das **Dialuramid (Murexan** oder **Uramil)** = $C^8H^5N^3O^6$ bildet farblose Nadeln, die mit siedendem Wasser und gewissen Mengen von Quecksilberoxyd behandelt, in purpursaures Ammoniak (Murexid) verwandelt werden, das sich im Wasser mit Purpurfarbe löst:



$$2(C^8H^5N^3O^6) + 2HgO = 2Hg + 2HO + (H^4NO,HO,C^{16}H^3N^5O^{10}).$$

Ueber Darstellung der Dialursäure, sowie über die Erzeugung von Hydurilsäure $C^{16}H^6N^4O^{12}$ (welche Fe^2Cl^3 dunkelgrün färbt), Violursäure = $C^8H^8N^3O^8$ = $C^8H^3(NO^2)N^2O^6$ (welche mit H^4NO und KO dunkelblaue Salze gibt, deren violette Lösungen durch Kalilauge roth werden, Violantin = $C^{16}H^6N^6O^{18}$ und Dilitursäure $C^8H^3N^3O^{10}$ siehe Ad. Baeyer in Ann. Chem. u. Pharm. 1863, Bd. 127, S. 1 und 199; und 1864. Bd. 130, S. 129.

Alloxantin oder **dialursaures Alloxan.**



Formel $= C^{16}H^4N^4O^{14} + 6HO = C^8HN^2O^7,C^8H^3N^2O^7 + 6HO$.

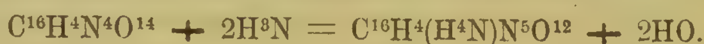
Es entsteht bei Einwirkung sehr verdünnter NO^5 auf Harnsäure, bei Behandlung des Alloxans mit reducirenden Mitteln (siehe Alloxan S. 845, Zersetzung 1 bis 4) u. s. w.

Eigenschaften. Kleine farblose Prismen, die ihr Krystallwasser bei 150° C. verlieren und in ammoniakhaltiger Luft sich röthen. Schwer löslich in kaltem, reichlicher in heissem Wasser. Röthet das blaue Lacmuspapier, kann aber nicht als Säure betrachtet werden.

Mit Barytwasser zusammengebracht, gibt es einen schön veilchenblauen Niederschlag, der bei'm Erhitzen weiss wird, indem er in alloxansauren und dialursauren Baryt zerfällt.

Salpetersäure, HgO, salpetersaures Silberoxyd und Chlorwasser führen es in Alloxan über; aus dem Silbersalze wird dabei metallisches Ag abgeschieden. Mit Wasser auf 180° bis 190° C. erhitzt, zerfällt es in H^3N, C^2O^2, C^2O^4 und Oxalsäure. Mit HCl + HO gekocht zerfällt das Alloxantin in Alloxan, Parabansäure und in Allitursäure $= C^{12}H^6N^4O^8$ (schwer lösliche Krystalle). Alloxantin und Alloxan erscheinen nach dem Einnehmen im Harne nicht wieder, aber dieser wird dadurch reicher an Harnstoff.

Leitet man über trocknes feingepulvertes Alloxantin bei 100° C. anhaltend wasserfreies Ammoniakgas, so entsteht Murexid (purpursaures Ammoniak) $= C^{16}H^4(H^4N)N^5O^{12}$:



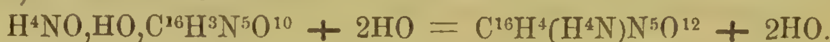
$$C^{16}H^4N^4O^{14} + 2H^3N = C^{16}H^4(H^4N)N^5O^{12} + 2HO.$$

Purpursäure.



Formel $= C^{16}H^5N^5O^{12} = 2HO,C^{16}H^3N^5O^{10}$.

In freiem Zustande noch nicht bekannt, sondern nur in Verbindung mit Basen. Das saure purpursaure Ammoniumoxyd ist das sogenannte Murexid; seine Formel:



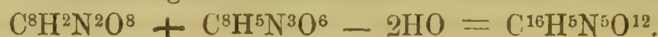
$$H^4NO,HO,C^{16}H^3N^5O^{10} + 2HO = C^{16}H^4(H^4N)N^5O^{12} + 2HO.$$

Die Purpursäure kann angesehen werden als Alloxantinamid:



$$C^{16}H^4N^4O^{14} + H^3N - 2HO = C^{16}H^5N^5O^{12};$$

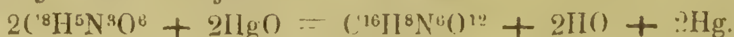
oder auch als eine Paarung aus Alloxan mit Dialuramid:



$$C^8H^2N^2O^8 + C^8H^5N^3O^6 - 2HO = C^{16}H^5N^5O^{12}.$$

Das purpursaure Ammoniak wurde von Prout entdeckt.

Darstellung. 1) Nach Liebig und Wöhler. Man vertheilt 1 Theil Dialuramid (Uramil) und 1 Theil Quecksilberoxyd in 30 bis 40 Theilen Wasser, fügt einige Tropfen H^3N hinzu, erhitzt langsam zum Sieden, erhält die dunkelpurpurfarbig werdende Flüssigkeit einige Minuten darin, filtrirt siedend und gewinnt bei'm Erkalten Murexidkrystalle, deren Mengen durch Zusatz von etwas kohlensaurem Ammoniak zur abgekühlten Flüssigkeit noch vermehrt wird. Das etwa auf dem Filter gebliebene, noch unzersetzte Uramil wird mit frischem HgO und Ammoniak wie angegeben behandelt, um daraus noch etwas Murexid zu gewinnen. Beilstein erklärt diese Methode für die sicherste, empfiehlt jedoch statt gleicher Theile lieber 4 Theile Uramil und 3 Theile Quecksilberoxyd zu nehmen:



$$2C^8H^5N^3O^6 + 2HgO = C^{16}H^8N^6O^{12} + 2HO + 2Hg.$$

2) Man fügt zu der auf 70° C. erkalteten Lösung des Uramils in heissem Ammoniak so lange Alloxan, bis die alkalische Reaction der Mischung fast ganz aufgehoben ist und lässt erkalten, wobei Murexid krystallisirt (Liebig).

3) Man löst 1 Theil Alloxantin und 2,7 Theile krystallisirtes Alloxan (mit 8HO) in siedendem Wasser und neutralisirt die auf 70° C. abgekühlte Lösung mit kohlensaurem Ammoniak, das man schnell hinzufügt und auch nicht im Ueberschuss, weil solcher die Murexidbildung verhindert (Liebig).

Oder man fügt zu einer heissen Lösung von 4 Theilen Alloxan und 7 Theilen Alloxantin (mit 8 Aeq. HO) in 240 Theilen Wasser 80 Theile einer kaltgesättigten Lösung von kohlensaurem Ammoniak; das tiefpurpurrothe Gemisch setzt bei'm Erkalten die goldgrünglänzenden Flittern des Murexids ab (Gregory).

4) Die Bildung des Murexids aus Alloxantin nach Gmelin siehe bei Alloxantin.

5) Aus Harnsäure nach Wöhler und Liebig. Man übergiesst in einer Porzellanschale 1 Theil Harnsäure mit 32 Theilen Wasser, bringt die Mischung zum Sieden, giesst nach und nach in kleinen Quantitäten Salpetersäure von 1,425 spec. Gew., die vorher mit ihrem doppelten Gewicht Wasser verdünnt worden, hinzu und wartet jedesmal das Vorübergehen des heftigen Aufbrausens ab, welches nach jedem Zusatze der Salpetersäure zu bemerken ist. Mit dem NO^5-zusatze hört man auf, sobald nur noch ein kleiner Rest von Harnsäure ungelöst geblieben ist und erhitzt die Flüssigkeit mit diesem Reste zum Sieden. Sie wird nun filtrirt und bei gelinder Wärme abgedampft, wobei man stets ein gelindes Aufbrausen in der Mischung wahrnimmt. Bei einer gewissen Concentration färbt sich die Flüssigkeit und sobald sie eine Zwiebelfarbe angenommen hat, unterbricht man das Abdampfen, lässt auf 70° C. abkühlen und mischt sie nun mit verdünnter Aetzammoniakflüssigkeit. Von der richtigen Menge des H^3N und der richtigen Temperatur hängt der Erfolg der Operation ab. Die Flüssigkeit darf nur einen sehr schwachen Ueberschuss von Ammoniak enthalten und darf nicht kalt sein, aber auch nicht über 70° C. hinaus erhitzt werden, indem im ersteren Falle das Murexid sich gar nicht bildet und im letzteren Falle das entstandene Murexid von dem freien Ammoniak wieder zerstört wird. Wegen der Purpurfarbe der Flüssigkeit ist keine Reaction auf Pflanzenfarben zu erkennen; der Geruch entscheidet am besten hinsichtlich der Ammoniakmenge. Während des Erkaltens und nachher scheiden sich die prächtigen metallischgrünglänzenden Murexidkrystalle aus. Von einem rothen flockigen Pulver, welches sich nebenher bilden kann, müssen sie mechanisch oder durch Behandlung des gesammelten Murexids mit verdünntem H^3N, welches die beigemengten rothen Flocken leicht löst, getrennt werden.

Erklärung. Wie oben bei Harnsäure (Zersetzung 6) erläutert wurde, entstehen aus derselben bei Einwirkung von NO^5 anfangs Alloxantin, Alloxan und Harnstoff; bei weiterer Einwirkung verschwindet zuerst das Alloxantin, später auch das Alloxan und statt ihrer ist Parabansäure vorhanden; der anfangs gebildete Harnstoff wird weiter in H^3N,N,CO^2 und Wasser zerlegt.

Hat man sich mit der Salpetersäure in den gehörigen Schranken der Menge und der Verdünnung, so wie bei der gehörigen Temperatur gehalten, so dass noch Alloxantin und Alloxan in Lösung vorhanden sind und man bringt Ammoniak hinzu, so entsteht Murexid. Ist aber schon Parabansäure gebildet, so kann kein Murexid mehr entstehen, da jene Säure durch Ammoniak in Oxalursäure verwandelt wird. Diese Methode hat immer etwas Un-

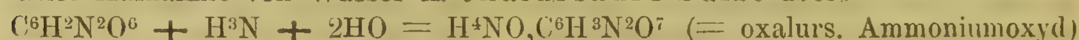
sicheres, wegen Verschiedenheit der auftretenden Produkte, weshalb Liebig und Wöhler selbst der Methode 1 (Oxydation des Dialuramids mit HgO) den Vorzug geben.

Eigenschaften des Murexids. Vierseitige Säulen oder Tafeln, welche mikroskopisch betrachtet, mit granatrother Farbe durchsichtig sind, bei gewöhnlicher Betrachtung aber und bei auffallendem Lichte wie die Flügeldecken der Goldkäfer metallisch grün glänzen. In Masse betrachtet braunroth und zerrieben von rothem Pulver, das unter dem Polirstahl metallisch grün wird. In kaltem Wasser schwer löslich, jedoch damit eine tiefpurpurrothe Flüssigkeit gebend; leicht löslich in heissem Wasser. Unlöslich in Weingeist und Aether, kaum löslich in wässrigem kohlensaurem Ammoniak. In Aetzkali löst es sich mit prächtig blauer Farbe zu purpursaurem Kali unter Entwickelung von H^3N. Säuren zersetzen das Murexid; es entsteht ein Ammoniaksalz der zugesetzten Säure und die freigemachte Purpursäure zerfällt augenblicklich in farbloses Alloxan und farbloses Dialuramid. HS entfärbt die Murexidlösung unter Bildung von Alloxantin und Dialuramid. Salpetersaures Silberoxyd fällt aus Murexidlösung braunrothes neutrales purpursaures Silberoxyd $= 2AgO,C^{16}H^3N^5O^{10}$.

Zersetzungsprodukte der Harnsäure mit 6 oder 12 Aequivalenten Kohlenstoff.

Parabansäure $= C^6H^2N^2O^6 = 2HO,C^6N^2O^4$. (Ihr Name, gebildet aus *παραβαινω*, bedeutet „ein Uebergangsprodukt"). Sie kann als Oxalylharnstoff $= C^2O^2(C^4O^4)H^2N^2$ betrachtet werden und entsteht, wenn Harnsäure oder Alloxan in mässig concentrirter Salpetersäure gelöst und die Lösung zur Syrupconsistenz abgedampft wird. Sie bildet farblose, luftbeständige Prismen von sehr saurem Geschmack und ist leicht löslich in Wasser. Salpetersaures Silberoxyd fällt aus der Lösung weisses pulvriges parabansaures Silberoxyd $= 2AgO,C^6N^2O^4$. Wird dieses mit Jodmethyl erhitzt, so liefert es Dimethylparabansäure $= C^6(C^2H^3)^2N^2O^6$ $2C^2H^3O,C^6N^2O^4 =$ Cholestrophan $= C^{10}H^6N^2O^6$, welches auch aus Kaffeïn erhalten werden kann. Die Methylparabansäure $= C^6H(C^2H^3)N^2O^6$ $HO,C^2H^3O,C^6N^2O^4$ findet sich unter den Zersetzungsprodukten des Kreatinins.

Die löslichen Salze der Parabansäure mit starken Basen gehen rasch unter Aufnahme von Wasser in oxalursaure Salze über:



$$C^6H^2N^2O^6 + H^3N + 2HO = H^4NO,C^6H^3N^2O^7 \text{ (= oxalurs. Ammoniumoxyd)}$$

Mit verdünnten Säuren gekocht, zerfällt die Parabansäure in Oxalsäure und Harnstoff:

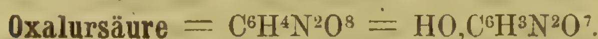


$$C^6H^2N^2O^6 + 4HO = C^4H^2O^8 + C^2H^4N^2O^2.$$

Wird Parabansäure mit verdünnter Säure übergossen und metallisches Zink zugefügt, so entsteht in Folge einer Reduction durch nascirenden Wasserstoff die schwer lösliche Zinkoxydverbindung des Oxalantins, aus welcher durch HS das Oxalantin $C^{12}H^4N^4O^{10}$ abgeschieden wird:



$$2(C^6H^2N^2O^6) + H^2 = C^{12}H^4N^4O^{10} + 2HO.$$



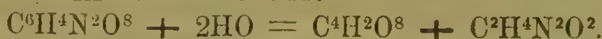
Oxalursäure $= C^6H^4N^2O^8 = HO,C^6H^3N^2O^7$.

Ihr Ammoniaksalz erhält man in Krystallen, wenn eine Auflösung von Harnsäure in verdünnter Salpetersäure mit H^3N übersättigt und durch Abdampfen concentrirt wird; oder bei'm Erwärmen einer Lösung der Parabansäure in Aetzammoniakflüssigkeit, wobei die Mischung zu einer weissen Masse feiner, seideglänzender Nadeln gesteht. Wird dieses in kaltem Wasser schwer lösliche Salz in heissem Wasser gelöst und die concentrirte Lösung mit HCl

versetzt, so scheidet sich die Oxalursäure als weisses, lockeres, krystallinisches Pulver ab, schwer löslich in kaltem Wasser, aber von deutlich saurem Geschmack und saurer Reaction.

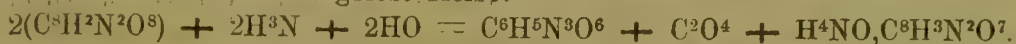
Oxalursaure Alkalien erhält man zugleich mit dialursaurem Alkali aus Alloxanlösung nach Zusatz von wenig Blausäure und kohlensaurem Alkali (vergl. bei Dialursäure).

Oxalursäure bringt in verdünnten Kalksalzen keinen Niederschlag hervor, aber nach Zusatz von H^3N fällt gelatinöser oxalursaurer Kalk nieder, der sich in Essigsäure leicht wieder löst. Oxalursaures Silberoxyd = $AgO,C^6H^3N^2O^7$ bildet weisse Flocken oder feine, seideglänzende, farblose Nadeln. Wird die wässrige Lösung der Oxalursäure gekocht, so zerfällt diese Säure in Oxalsäure und Harnstoff:



$$C^6H^4N^2O^8 + 2HO = C^4H^2O^8 + C^2H^4N^2O^2.$$

Oxaluramid oder **Oxalan** = $C^6H^5N^3O^6$, erhält man aus einer mit wenig Blausäure vermischten Alloxanlösung auf Zusatz von Ammoniak, als schwer lösliches, weisses Krystallpulver, während Kohlensäure entweicht und dialursaures Ammoniak gelöst bleibt:



$$2(C^8H^2N^2O^8) + 2H^3N + 2HO = C^6H^5N^3O^6 + C^2O^4 + H^4NO,C^8H^3N^2O^7.$$

Das Oxaluramid löst sich in concentrirter Schwefelsäure und ist daraus durch Wasser unverändert fällbar. Aber mit Wasser gekocht, zerfällt es in saures oxalsaures Ammoniak und Harnstoff:



$$C^6H^5N^3O^6 + 4HO = H^4NO,HO,C^4O^6 + C^2H^4N^2O^2.$$

Oxalantin = $C^{12}H^4N^4O^{10} + 2HO$ (Leucotursäure). Seine Bildung siehe bei Parabansäure. Entsteht auch bei'm Kochen der Alloxansäure mit Wasser. Kleine harte Krystalle, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist. Durch heisse Salpetersäure nicht zersetzbar. Reducirt aus ammoniak. Silberlösung metallisches Silber. Mit überschüssigem Alkali gekocht, liefert es oxalursaures Alkali.

Lanthanursäure (Allantursäure) = $C^6H^4N^2O^6$.

Sie entsteht bei'm Kochen des Allantoins mit Salpetersäure oder Salzsäure neben Harnstoff:



$$C^8H^6N^4O^6 + 2HO = C^6H^4N^2O^6 + C^2H^4N^2O^2.$$

Sodann bei'm Kochen der Harnsäure mit Kaliumeisencyanid und Kalilauge. Sie ist farblos, amorph, zerfliesslich, unlöslich in Weingeist und gibt mit Bleioxyd- und Silberoxydsalzen weisse Niederschläge.

Mesoxalsäure = $C^6H^2O^{10} = 2HO,C^6O^8 = 2HO,C^6O^6,O^2$.

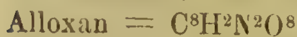
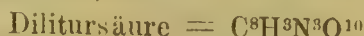
Sie entsteht bei'm Kochen der wässrigen Lösung des alloxansauren Baryts neben Harnstoff; der mesoxalsaure Baryt = $2BaO,C^6O^8 + 2HO$ scheidet sich in Krystallblättchen unlöslich ab. Wird in eine siedende Bleizuckerlösung eine Alloxanlösung getröpfelt, so fällt mesoxalsaures Bleioxyd als schweres weisses Pulver nieder.

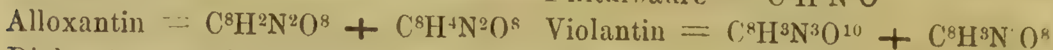
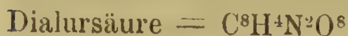
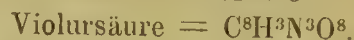
Die Mesoxalsäure (aus dem Barytsalz durch verdünnte SO^3, aus dem Bleioxydsalz durch HS abgeschieden) ist krystallisirbar, leicht löslich und sehr sauer. Mit wenig Salpetersäure erwärmt, liefert sie Oxalsäure. Mit Alkali neutralisirt, gibt sie mit AgO,NO^5 einen gelblichen Niederschlag, der bei gelindem Erwärmen in der Flüssigkeit sich zersetzt, wobei Silber reducirt und Kohlensäuregas entwickelt wird.

Bei Vergleichung der Zersetzungsprodukte der Harnsäure untereinander findet man analoge Verbindungen in den beiden Reihen mit 8 oder 16 Aequivalenten C und mit 6 oder 12 Aequivalenten Kohlenstoff. Es entspricht nämlich:

das Alloxan $C^8H^2N^2O^8$ der Parabansäure $C^6H^2N^2O^6$ (Differenz C^2O^2) das Alloxantin $C^{16}H^4N^4O^{14}$ dem Oxalantin $C^{12}H^4N^4O^{10}$ (Differenz C^4O^4) und die Dialursäure $C^8H^4N^2O^8$ der Lanthanursäure $C^6H^4N^2O^6$ (Diff. C^2O^2).

Aehnlich verhalten sich die von Baeyer untersuchten neuen Säuren zu dem Alloxan, Alloxantin und der Dialursäure, nämlich:


Alloxan = $C^8H^2N^2O^8$

Dilitursäure = $C^8H^3N^3O^{10}$

Alloxantin = $C^8H^2N^2O^8 + C^8H^4N^2O^8$

Violantin = $C^8H^3N^3O^{10} + C^8H^3N^3O^8$

Dialursäure = $C^8H^4N^2O^8$

Violursäure = $C^8H^3N^3O^8$.

Baeyer nennt die substituirten Harnstoffe Ureïde und die von 2 Aeq. Harnstoff abgeleiteten Verbindungen Biureïde.

Verbindungen, die von dem Typus Harnstoff + Wasser abzuleiten sind, nennt er Uraminsäuren.

Ebenso wie Wasser, kann auch Ammoniak durch ein mehratomiges Radical an Harnstoff gebunden werden; solche Verbindungen nennt Baeyer Uramide.

In den folgenden Formeln bedeutet C^2O^2 Carbonyl, C^4O^4 Oxalyl, C^4HO^2 Glyoxyl, $C^4H^2O^2$ Glykolyl, $C^4H^3O^2$ Acetyl, $C^6H^2O^4$ Malonyl (Radical der Malonsäure), $C^6H(HO^2)O^4$ Oxymalonyl (das 2atomige Radical der Tartronsäure), C^6O^6 Mesoxalyl und C^6HO^4 Tartronyl (das 3atomige Radical der Tartronsäure.)

I. Parabangruppe.

a. Ureïde.

1) Acetylharnstoff = $[(C^2O^2),(C^4H^3O^2),H^3N^2]$;
2) Hydantoïn = $[(C^2O^2),(C^4H^2O^2),H^2N^2]$;
3) Parabansäure = $[(C^2O^2),(C^4O^4),H^2N^2]$.

b. Biureïde.

1) Allantoïn = $[(C^2O^2)^2,(C^4HO^2),H^5N^4]$;
2) Allitursäure = $[(C^2O^2)^2,(C^4HO^2),(C^4H^2O^2),H^3N^4]$;
3) Leucotursäure = $[(C^2O^2)^2,(C^4HO^2),(C^4O^4),H^3N^4]$.

c. Uraminsäuren.

1) Hydantoïnsäure = $[(C^2O^2),(C^4H^2O^2),H^4N^2O^2]$ (*);
2) Allantursäure = $[(C^2O^2),(C^4HO^2),H^3N^2O^2]$;
3) Oxalursäure = $[(C^2O^2),(C^4O^4),H^4N^2O^2]$.

d. Uramide.

1) Oxaluramid = $[(C^2O^2),(C^4O^4),H^5N^3]$ (**);
2) Isobiuret = $[(C^2O^2),(C^2O^2),H^5N^3]$.

---

*) entsprechend $2(H^4NO) = H^8N^2O^2$.

**) entsprechend $3(H^3N) = H^9N^3$.

II. Alloxangruppe.

a. Ureïde.

1) Barbitursäure (Malonylharnstoff) = $[(C^2O^2),(C^6H^2O^4),H^2N^2]$;
2) Dialursäure (Oxymalonylharnstoff) = $[(C^2O^2),(C^6H[HO^2]O^4)H^2N^2]$;
3) Alloxan (Mesoxalylharnstoff) = $[(C^2O^2),(C^6O^6),H^2N^2]$.

b. Biureïde.

1) Hydurilsäure = $[(C^2O^2)^2,(C^6H^2O^4),(C^6HO^4),H^3N^4]$; (Malonyl-Tartronylharnstoff)
2) Pseudoharnsäure (Tartronylharnstoff) = $[(C^2O^2)^2,(C^6HO^4),H^5N^4]$;
3) Alloxantin = $[(C^2O^2)^2,(C^6O^6),(C^6HO^4),H^3N^4]$; (Mesoxalyl-Tartronylharnstoff).

c. Uraminsäuren.

1) Alloxansäure = $[(C^2O^2),(C^6O^6),H^4N^2O^2]$.

d. Uramide.

1) Uramil (Dialuramid) = $[(C^2O^2),(C^6HO^4),H^4N^3]$.

Für Mykomelinsäure, Purpursäure, Uroxansäure und Harnsäure stellt Baeyer noch keine rationellen Formeln auf, weil deren innere Constitution noch nicht hinlänglich aufgeklärt sei.

Anhang.

Riechstoffe, scharfe Stoffe und Harze des Thierkörpers.

Die Geruchsprincipien der Thiere sind bei weitem weniger untersucht, als die der Pflanzen. Städeler's Untersuchung der flüchtigen Säuren und ätherischen Oele des Kuhharns (Ann. Chem. Pharm. Jan. 1851; auch im Journ. f. prakt. Chem. 52, 39) kann hier als Muster namhaft gemacht werden. Aus 80 Pfund Morgenharn von Kühen erhielt er durch Neutralisation mit CaO, Abdampfen auf $^1/_8$, Uebersattigen mit HCl, Entfernung der abgeschiedenen Hippursäure, Destillation der sauren Flüssigkeit und Rectification des Destillats gegen 30 Gramme einer öligen Flüssigkeit, in Wasser untersinkend,

welche aus nahezu 25 Grammen Phenol ($C^{12}H^6O^2$ nebst Taurylsäure $C^{14}H^8O^2$ (vergl. S. 317 und 331) und aus 5 Grammen Damalursäure ($C^{14}H^{12}O^4$, Damolsäure und indifferentem Damol bestand (vergl. S. 294). Das Damol ist ein leichtflüssiges, gelbliches, indifferentes Oel, stickstoffhaltig und vom Geruch des Origanum- und Rosmarinöls. Aehnliche flüchtige Stoffe fand Städeler im Pferdeharn und, wenngleich nur in geringer Menge, auch im Menschenharn. Im Castoreum fand Wöhler Phenol und salicylige Säure.

Nach Carl Schmidt gibt der im Wasserbade concentrirte Harn von Postpferden, mit HCl, Alkohol und Aether geschüttelt, gewöhnlich Hippursäure an den Aetheralkohol ab, mitunter aber ein Gemenge öliger Stoffe, deren Hauptbestandtheil ein farbloses, neutrales, aromatisch riechendes Oel ist, das sich unter theilweiser Zersetzung verflüchtigt und über glühenden Kalk geleitet, Benzol liefert.

Der Geruch des Schweisses rührt nach Schottin von Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure her. Trotz des an Capronsäure erinnernden Geruches mancher Schweisse ist diese Säure darin noch nicht sicher nachgewiesen worden. Alsberg (vergl. A. Ruickoldt, Beitrag zur Lehre von der Zuckerharnruhr, Jena 1865) fand in einem nach frischen Brode riechenden diabetischen Harne Aceton und bestätigte hiermit in exacter Weise die früheren Angaben von Petters und Kaulich (Prager Vierteljahrsschrift 1855) über dieses Vorkommen des Acetons.

In dem öligen Secrete der Analdrüsen des männlichen und weiblichen nordamerikanischen Stinkthieres (wahrscheinlich Mephitis mesomelas Licht.) fand Swarts ein flüchtiges, unangenehm riechendes Oel mit 16 Proc. Schwefel, ferner ein dünnflüssiges, flüchtiges Oel, ebenfalls schwefelhaltig und eine alkalische, flüchtige Basis von brennendem Geschmack und einem Geruche nach Thymianöl (Ann. Chem. Pharm. 1862, Augustheft).

Das Secret der Zibethmaus gibt nach Stieren bei der Destillation mit Wasser 3,7 Proc. eines nach Moschus riechenden ätherischen Oeles, das Uebrige ist fettes Oel und Talg.

Das Secret der Moschusdrüsen vom Desman, Myogale moschata (eines spitzmausartigen Thieres), ist dickölig und gibt mit Wasser destillirt reichliche Mengen eines farblosen, neutralen ätherischen Oeles von Moschusgeruch (Döpping).

Ueber die Galle und ihre harzartigen Produkte siehe S. 508.

Moschus.

Ueber Abstammung, Form der Moschusbeutel und Handelssorten des Moschus vergl. Bd. I. S. 438. Nur das männliche Thier (Moschus moschiferus) besitzt einen Moschusbeutel. Der Tunkinmoschus (Moschus tonquinensis vel tibetanus vel chinensis) ist der geschätzteste und allein officinelle, während der russische oder kabardinische zu verwerfen ist. Auch den im Handel zu habenden, den Beuteln entnommenen Moschus (Moschus ex vesicis) soll man nicht anwenden (Pharm. bor. ed. VII.).

Theodor W. Chr. Martius bestimmte das Gewicht birnförmiger Beutel des Tunkinmoschus zu 2½ Drachmen, dasjenige runder Beutel desselben zu 4 Drachmen 4 Gran; das Gewicht eines ungeschorenen kabardinischen Beutels zu 6 Drachmen 20 Gran; eines halbgeschorenen kabardinischen zu 5 Drach-

men 20 Gran und das Gewicht von der Deckhaut befreiter kabardinischer Beutel zu 3 Drachmen 40 Granund das eines bucharischen zu 2 Drachmen 20 Gran. Ein sehr grosser kabardinischer Beutel (ganz geschoren) wog 7 Drachmen 54 Gran (Martius, Lehrb. d. pharm. Zoologie S. 165; darin auch Abbildungen der Beutel).*)

Aus dem Beutel genommen, erscheint der ächte Moschus, nach Jobst und Buchner, aus weichen, zerreiblichen, rundlichen, braunen Klümpchen bestehend, mit zarten, braunen Härchen untermengt und besitzt einen ausserordentlich durchdringenden, sehr lange haftenden, eigenthümlichen Geruch (den Bisamgeruch). Die Härchen sind vor dem Gebrauch des Moschus sorgfältigst mit der Pincette auszulesen.

Nach Geiger und Reimanns Untersuchung (Magazin für Pharmacie 1828, XXI. 58, 142 und 256) des ächten chinesischen Moschus, wog der ihnen vorliegende ganze Beutel sammt Inhalt 624 Gran und der herausgenommene Moschus 396 Gran; dieser Beutel gehörte also zu den grössten und gehaltreichsten Exemplaren. Dieser Bisam war dunkelbraun und bestand grösstentheils aus rundlichen oder ovalen, etwas platten, auch unregelmässigen Klümpchen von der Grösse eines Stecknadelkopfs bis zur Grösse einer Erbse und darüber, dunkler als die übrigen Moschusmassen, fast schwarz, schwach fettglänzend; sie liessen sich leicht zerdrücken und gaben auf Papier gestrichen, einen braunen, wenig zusammenhängenden Strich.

Der Geruch war ausserordentlich stark, in Masse widerlich, den Kopf einnehmend, feinzertheilt aber und in der Ferne auf's Feinste bisamartig, ohne allen Beigeruch, sehr lange haftend. 0,1 Gran mit 200 Granen Zucker zerrieben, ertheilte diesem noch einen reinen und starken Bisamgeruch.

Der Geschmack war schwach salzig, etwas aromatisch und zugleich ein wenig unangenehm kratzend, bitter und ziemlich lange anhaltend.

Nach ihrer Analyse enthält der Bisam:

1) eine eigenthümliche, flüchtige, stark riechende, nicht saure und nicht basische Substanz, die, obgleich sie, nach dem Geruche

*) Theodor W. Chr. Martius bildet a. a. O. einen chinesischen Moschusbeutel (Kunstprodukt) ab, dessen Gewicht im getrockneten Zustande 11 Drachmen 10 Gran betrug.

zu urtheilen, ein ätherisches Oel sein könnte, dennoch ein solches nicht ist und von den meisten flüchtigen Oelen sich durch die Schwierigkeit, mit der sie vom Bisam zu trennen ist und die Unmöglichkeit, sie isolirt darzustellen, unterscheidet; ferner durch ausserordentlich festes Anhaften an alle Gegenstände, so, dass diese oft nur mit Schwierigkeit in einer grossen Reihe von Jahren davon befreit werden können, wobei sie dennoch beständig den penetranten Geruch ausdunsten, welche Substanz also eine Anhaftung und zugleich Zertheilung zeigt, wie sie wohl kaum einem anderen Stoffe zukommt und dass sie trotz dieser Eigenschaften durch Berührung mit thierischer Kohle sogleich vernichtet wird; alles Eigenschaften, welche in dem Grade keinem bekannten ätherischen Oele zukommen. Diese Substanz, welcher der Bisam seinen Geruch und seine medicinische Wirksamkeit verdankt, scheint sich durch eine eigenthümliche Art von Fäulniss bei'm Bisam beständig fortzubilden und mit dem Alter immer reiner hervorzutreten. Geiger und Reimann befeuchteten und trockneten abwechselnd 3 Gran Moschus in einem offenen Uhrschälchen 30 Mal hintereinander und bei'm letzten Befeuchten gab die Probe dennoch abermals den gewöhnlichen Moschusgeruch von sich.

Berzelius bemerkte hierzu, dass die Ursache des Moschusgeruchs wohl dieselbe sei, wie für den ebenso starken, aber höchst widerlichen Aasgeruch, nämlich eine allmälig vor sich gehende Zersetzung, wobei so lange von dem Riechstoffe entsteht, als noch Moschus übrig ist, der diese Zersetzung erleiden kann.

Bei 2mal wiederholter Destillation von Wasser über 200 Gran Moschus, bemerkten Geiger und Reimann keine Spur von ätherischem Oel im oder auf dem destillirten Wasser; auch Aether entzog dem Wasser nichts.

2) Eine in absol. Alkohol unlösliche, in Wasser lösliche, salzartige braune Verbindung einer stickstoffhaltigen, dunkelbraunen Substanz mit Ammoniak und Kali, zu 36,5 Proc. des frischen Moschus, welches letztere zugleich 41,0 Proc. Wasser enthält. Aus dieser moderartigen Substanz entwickelt sich wahrscheinlich das Riechende des Moschus. Die wässrige Lösung dieser salzartigen Verbindung ist geruchlos, von schwach salzigem Geschmack; stärkere Säuren fällen daraus ein braunes, stickstoffhaltiges Pulver und auch Gerbsäure wie Bleizucker fällen diese Lösung.

Der Moschus enthält einen Theil dieses Stoffs (der Moschushuminsäure) im Ueberschuss; auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit zu dem in Wasser unlöslichen Theile des Moschus löst sich die übrige Moschushuminsäure ebenfalls auf.

3) Eigenthümliches bitteres Harz, gegen 5 Procent.

4) Cholesterin (gegen 4 Procent).

5) Talg und Oel (gegen 1 Procent).

6) Eine eigenthümliche organische Säure, nicht flüchtig, nicht krystallisirbar und indifferent gegen Metallsalze (wohl Milchsäure).

7) Unbestimmte extractive Substanzen (sogen. Osmazom), gegen 7,5 Procent.

8) Ammoniak, welches nach dem Alter und der Feuchtigkeit des Bisams in grösserer oder geringerer Menge, theils frei, theils gebunden vorhanden ist und sich gleichzeitig mit der riechenden Substanz des Bisams fortzubilden scheint.

9) Aus 10 Granen frischen Moschus wurden 5,9 Gran Trockensubstanz und daraus 1,2 Gran Kohle erhalten, die 0,5 Gran Asche liess, also 5 Procent Asche, darin KO,SO^3, NaCl, KO,CO^2, $3CaO,PO^5$ und wenig Eisenoxyd. Sandige Theilchen 0,4 Procent.

Nach Geiger und Reimann finden sich weder Eiweiss noch Leim im Moschus.

Hinsichtlich der Prüfung bemerken die Genannten, dass die grösseren, dicht mit Bisam angefüllten, unversehrten Beutel bei gleicher äusserer Beschaffenheit und bei gleichem Alter den besten Bisam enthalten;

dass die grosse Menge kleiner Kügelchen als Kennzeichen seiner Güte anzusehen sei; dass ferner der Moschus nichts Faseriges erkennen lassen dürfe

und dass er sowohl in als ausser den Beuteln nie einen anderen Geruch (weder einen fauligen, noch einen sauren, noch sonstigen widrigen Geruch) als den specifischen Moschusgeruch annehmen und auch keinen Schimmel ansetzen dürfe.

Die beträchtliche Löslichkeit des Moschus in Wasser (zu 75 Procent bei gehöriger Consistenz) und die fast vollkommene Löslichkeit in ammoniakhaltigem Wasser (zu

90—94 Procent) sind wichtige Kennzeichen der Güte desselben; ebenso die starke Fällung durch Salpetersäure und die Nichtfällbarkeit durch Quecksilberchlorid, während doch AgO,NO^5 und Bleizucker starke Niederschläge in dem wässrigen Auszuge geben.

Endlich muss die Asche des Moschus grauweiss (nicht gelblich, nicht röthlich gefärbt) erscheinen und darf nicht mehr als etwa 5 Procent betragen.

Bei'm Erhitzen auf Platinblech verbrennt der Moschus wie andere thierische Substanzen, stösst zwar anfangs Bisamgeruch aus, später aber nach brennenden Federn riechende brennbare Dämpfe; die hinterbleibende Kohle ist langsam verbrennlich und die Asche grauweiss (Geiger und Reimann). Die Angaben von Bernatzik über den Moschus siehe Canstatts Jahresb. über die Fortschritte in der Pharmacie im Jahre 1860, S. 79—81. Der heiss bereitete wässrige Auszug des völlig ausgetrockneten ächten Bisams soll nach Bernatzik durch Gerbsäure nur gering getrübt werden, während alle mineral- und organischen Säuren schmutzigbraune Niederschläge geben. H. Ludwig findet, dass kalter, wässriger Moschusauszug durch HCl oder Essigsäure schwach angesäuert, trübe wird; auf Zusatz von frischer wässriger Gerbsäurelösung bildet sich darin rasch ein flockiger Niederschlag.

Zibeth (vergl. Bd. I. S. 430).

Derselbe enthält nach der Analyse von Boutron Charlard (Journ. d. Pharm. tom. X. 537; daraus in Schweigger's Journ. f. Chem. u. Phys. 1825, Bd. 43. S. 290) ein festes und ein flüssiges Fett, flüchtiges Oel, Harz, stickstoffhaltigen Schleim, freies Ammoniak, gelben Farbstoff und in der Asche KO,CO^2, KO,SO^3, phosphorsauren Kalk und Eisenoxyd.

Das ätherische Zibethöl ist gelblichweiss, von starkem Zibethgeruch, von erwärmenden und scharfen Geschmack.

Bibergeil, Castoreum.

Ueber Abstammung, Form und Sorten des Castoreum vergl. Bd. I. S. 432.

Das Bibergeil sondert sich bei beiden Geschlechtern des Castor Fiber L. (sibirisches oder russisches und europäisches Bibergeil) und des Castor americanus Cuvier (canadisches oder sogenanntes englisches Bibergeil) in zwei zusammenhängenden Beuteln ab; diese Castorbeutel stehen mit zwei anderen sack-

artigen Behältern, den Oelsäcken, in Verbindung, welche das stark riechende, bräunlichgelbe, ölige Bibergeilfett einschliessen.

Unmittelbar nach dem Tode des Thieres gesammelt, ist der Inhalt der Castorbeutel, das Bibergeil, von Syrupsconsistenz und von stark durchdringendem, widrigen Geruch, der die Mitte zwischen Bocks- und Moschusgeruch hält und von scharfem, bitteren Geschmack.

Das Castoreum des Handels erscheint in Gestalt zweier verlängert birnförmiger, von der Seite her etwas zusammengedrückter Säcke, die an den verschmälerten Enden zusammenhängen, was ihnen das Ansehen eines Quersacks gibt. Aeusserlich schmutzigbraun, zeigen sie auf dem Querschnitte eine marmorirte dichte Masse: die Falten und Blättchen, welche sich von der Innenseite der Beutel oder Taschen erheben und zwischen die ausgetrocknete Bibergeilmasse lagern, ertheilen ihr dieses marmorirte Ansehen.

Unterscheidungsmerkmale des Castoreum sibiricum (S.) und Cast. canadense (K.) sind:

1) Die Form der Beutel, welche bei S. die Eiform ist, weshalb der Querschnitt derselben fast kreisrund erscheint, während bei K. die verlängert birnförmigen Beutel zusammengedrückt sind, so dass der Querschnitt elliptisch erscheint.

2) Bei S. erscheint die Bibergeilmasse matt und wie Muskatennuss marmorirt; bei K. harzartig glänzend, wenig marmorirt.

3) Bei S. ist die Farbe der Masse graubraun, bei K. orangegelb bis braungelb.

4) Geruch und Geschmack sind bei S. kräftiger, feiner und fast angenehm, der Geschmack erinnert an den der Muskatennuss; bei K. sind beide weniger kräftig, gröber und widrig.

5) Bei S. lassen sich die beiden äusseren Häute leicht nach einander abziehen und auch die in's Innere dringenden Lamellen trennen sich leicht von einander und von der Castoreummasse; bei K. lassen sich die Häute nicht in Schichten abziehen.

6) Der weingeistige Auszug von S. ist hellröthlichgelb bis hellbraun und gibt in Wasser getröpfelt eine milchige Trübung,

die auf Ammoniakzusatz sich grösstentheils wieder aufhellt; die dunkelrothbraune Tinctur von K. gibt dabei gelbliche Flocken, die durch Ammoniak unter dunkelbrauner Färbung der Flüssigkeit sich nicht völlig wieder lösen.

7) Wegen Reichthums an kohlensaurem Kalk braust S. bei'm Uebergiessen mit Salzsäure stark, K. braust weniger stark und das mit Harz verfälschte gar nicht.

Die falschen canadischen Bibergeilbeutel enthalten nach Göbel ein Gemenge von ächtem Bibergeil, Blut und Harz.

Man findet bei den unächten auch das häutige Gewebe im Innern nicht und die Masse ist fester, besitzt viel Glanz und eine braunrothe Farbe (Göbel).

Das Pulver des verfälschten Castoreums ist schön gelbroth, das des ächten umbrabraun (Guibourt).

Falsches Castoreum schmilzt in der Wärme leicht (Batka).

Castoreum canadense kommt schmierig, weich und fest im Handel vor; nach der Farbe hellbraun, dunkelbraun, schwarzbraun, pechfarbig, grünlichschwarz, gelblichröthlich bis pomeranzenfarbig; mehr oder weniger homogen, sowie marmorirt und gefleckt. Es gibt ächtes Castoreum von Harzglanz oder Fettglanz und anderes ebenso ächtes von erdigem glanzlosen Ansehen. Das Vorhandensein der inneren Häute und die Art der Verbindung derselben erscheint als das wichtigste Erkennungsmittel des ächten Castoreums (R. Brandes).

Das Geruchsprincip des Castoreum ist nach E. Weber (welcher das Bibergeil für aufgehäufte Hautsalbe erklärt, die von der gefässreichen Lederhaut des Praeputium des Penis und der Clitoris abgesondert werde) an kleine, das Licht stark brechende Kügelchen (von $1/_{264}$ bis zu $1/_{528}$ Linie im Durchmesser) gebunden. R. Brandes erhielt bei Destillation des canadischen Bibergeils mit Wasser und mehrmaliges Cohobiren des Destillats über frisches Bibergeil ein durchsichtiges, blassgelbes, dickflüssiges ätherisches Oel, schwerer als Wasser, von durchdringendem Castoreumgeruch, von scharfem und bitteren Geschmack und wenig löslich in Wasser, aber leicht löslich in Weingeist.

Die Menge dieses ätherischen Oeles betrug im canadischen Castoreum nur 1 Procent. Ausserdem fand Brandes in dem über Castor. canad. abdestillirten Wasser Ammoniak.

Das von Bizio entdeckte Castorin, eine stickstofffreie Substanz, findet sich nach R. Brandes im heiss bereiteteten weingeistigen Auszuge des canadischen Castoreum und scheidet sich während der Entfernung des Weingeists durch Destillation aus der wässriger gewordenen weingeistigen Flüssigkeit aus. Das Castorin steht zwischen den Campherarten und Harzen, ist rein weiss, krystallinisch, wachsartig, riecht nur schwach nach Castoreum, besitzt zusammenziehend scharfen und kratzenden, fast metallischen Geschmack, ist leicht schmelzbar und zieht sich geschmolzen ölig an der Retortenwand hinauf. Die Auflösung von 6 Granen Castorin in 1½ Unzen siedenden Weingeist von 75 Vol. Proc. erstarrt bei'm Erkalten zu einer dicken Gallerte. Kochende NO^5 führt es in eine eigenthümliche Säure über. Seine Menge beträgt nur 1 Procent des Castoreums.

Der harzartige Stoff des canadischen Bibergeils (das Castoreumresinoïd von Brandes) ist dunkelbraun in's Schwarze, auf dem Bruche harzglänzend, von schwachem Geruch nach Castoreum, spröde, luftbeständig, erweicht bei'm Kauen, schmeckt nach einiger Zeit bitter scharf, schmilzt in der Wärme, verkohlt und verbrennt mit Flamme. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in siedendem Wasser; bei'm Erkalten trübt sich die Lösung stark weisslich. Löslich in kaltem absoluten Alkohol. Mit Wasser verdünnt, wird die Mischung lehmfarbig trübe, mit vielem Wasser verdünnt und gekocht, hellt sich die Mischung wieder auf. Löslich in Weingeist von 65 Vol. Proc. Die Lösung reagirt neutral, schmeckt bitter, entfernt nach Castoreum, mit reitzendem, etwas stechenden und scharfen Nachgeschmack, welcher lange andauert. Unlöslich in absolutem Aether. Essigsäure löst das Castoreumresinoïd schon in der Kälte; Wasserzusatz fällt es wieder daraus. Wird zur essigsauren Lösung Salzsäure getröpfelt, so scheidet sich alles Resinoïd in bräunlichen, harzigen und weisslichen Flocken wieder aus. Bleizucker fällt es aus der weingeistigen Lösung. Seine Menge betrug in der analysirten Castoreumprobe gegen 14 Proc. Ausserdem enthielt jenes canadische Castoreum Cholesterin, reichliche Mengen von kohlensaurem Kalk (33,6 Procent) und etwas benzoësaures Kali. (R. Brandes, im Archiv des Apothekervereins 1826. Bd. 16. S. 180—219 und 281—334.)

Das von R. Brandes analysirte moskowitische Castoreum enthielt weit mehr ätherisches Oel als das canadische

(nämlich 2 Procent), ebenfalls Castorin ($2\frac{1}{2}$ Procent) und Cholesterin (1,2 Proc.) Der Gehalt des moskowitischen Castoreums an Castoreumresinoïd war 4—5mal so gross, als der des canadischen (nämlich 58,6 Procent). Dieses moskowitische Castoreum enthielt weniger kohlensauren Kalk, als das canadische (nämlich nur 2,6 Procent CaO,CO^2).

Das ätherische Oel des moskowitischen Castoreums war gelblich, schwerer als Wasser. Bei Luft- und Lichteinwirkung wurde ein Theil desselben verharzt und der Rest des Oeles wurde specifisch leichter als Wasser; zuletzt verharzte alles Oel. Neben dem Oele findet sich im wässrigen Destillate etwas Ammoniak.

Die Hauptmasse des Castoreums ist das Resinoïd und dieses entsteht wohl durch Umbildung aus dem ätherischen Castoreumöl. (R. Brandes Arch. Pharm. 1835. II. R. Bd. I. S. 182—201).

Wöhler erhielt (1848) bei Destillation von Wasser über Castoreum canadense eine Aqua Castorei von starkem Bibergeilgeruch, die mit Eisenchlorid die violette Färbung gab, welche für Carbolsäure (Phenol) charakteristisch ist. Die rückständige Flüssigkeit, siedend heiss vom Ungelösten abfiltrirt, setzte bei'm Erkalten kleine Mengen gelber, pulvriger Substanz ab, leicht löslich in Kalilauge; die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthielt Salicin und ein benzoësaures Salz gelöst.

Pereira beobachtete (1851) in der frisch bereiteten Aqua dest. Castorei Tröpfchen von Ol. Castor. aether.; bei'm Aufbewahren des Wassers verschwand das Oel, das Wasser hatte den Geruch nach salicyliger Säure angenommen und gab mit Fe^2Cl^3 eine vorübergehende violette Färbung.

C. G. Lehmann beobachtete die Gegenwart von Eiweissstoffen, Dyslysin und mikroskopischen Krystallen des oxalsauren, kohlensauren und schwefelsauren Kalks im Castoreum.

Eine genauere Untersuchung des Castoreumresinoïds fehlt zur Zeit noch.

Ambra.

Ueber Abstammung, physikalisches Verhalten und Prüfung derselben vergl. Bd. I. S. 446.

Dieses Concrement des Pottwalls erscheint bald braun bis schwarz (Ambra nigra), bald weisslichgrau, mit helleren und dunkleren Streifen (Ambra grisea). Ihren Geruch vergleicht man demjenigen eines Gemenges aus Benzoë, Tabak und Bisam. Sie schmilzt in siedendem Wasser und schwimmt dann auf demselben gleich einem Oele. Pelletier schied aus der Ambra 85 Procent Ambreïn. Das zugleich vorhandene ätherische Oel kann bis 13 Procent betragen, beträgt jedoch meistens wegen längerer Aufbewahrung der Ambra viel weniger. Die Ambra löst sich in heissem Weingeist bis auf einen geringen schwarzbraunen Rückstand auf; bei'm Erkalten der Lösung krystallisirt daraus das Ambreïn.

Berthelot berechnet aus Pelletiers Analyse (C = 83,4, H = 13,3, O = 3,3 Procent) für das Ambreïn die Formel $C^{50}H^{48}O^{2}$. Das Ambreïn bildet zarte, weisse Nadeln von schwachem Geruch, schmilzt bei 36° C. und sublimirt bei 100° C. Es ist unverseifbar.

Das Ambreïn steht dem Cholesterin nahe (welches schon S. 513 bei den Gallenstoffen abgehandelt wurde).

Cantharidin oder Cantharidencampher.

Formel = $C^{20}H^{12}O^{8}$ (nach Gmelins Berechnung der Analysen von Regnault, Lavini und Sobrero).

Vorkommen. In den Canthariden (Lytta vesicatoria Fabricius) zu 0,4 Proc. Auch in Lytta vittata, Mylabris cichorii, Meloë majalis und anderen Meloëarten.

Darstellung nach Robiquet. Man erschöpft die Canthariden mit Aether im Verdrängungsapparate, sammelt die ersten Auszüge für sich, weil sie das meiste fette Oel enthalten und verarbeitet nur die folgenden Auszüge auf Catharidin, indem man den Aether davon abdestillirt, das Cantharidin aus den Rückständen krystallisiren lässt und aus Weingeist umkrystallisirt.

Eigenschaften. Farblose, geruchlose Säulen und Blättchen des rhombischen Systems von neutraler Reaction. Es erzeugt schon in äusserst kleiner Menge mit Oel benetzt, auf der Haut Blasen (1 Gran Cantharidin auf 1 Unze Fett wirkt schon blasenziehend). Unlöslich in Wasser. (Durch die Gegenwart einer gelben Substanz der Canthariden wird es löslich in Wasser.) Löslich in Weingeist, Aether, Aceton, Chloroform, Terpenthinöl, Mandelöl u. Schmalz; auch in concentrirter Schwefelsäure löslich und daraus durch Wasser fällbar.

Schmilzt bei 210° C. und verdampft dann rasch in weissen Nebeln, die sich zu irisirenden Nadeln verdichten. Die Dämpfe desselben sind den Augen, der Nase und den Athmungsorganen sehr gefährlich; innerlich wirkt es sehr giftig.

Hyraceum.

Nach Lehmann und Fikentscher der ausgetrocknete Darmkoth des Klippendachses (Hyrax capensis). Eine schwarzbraune, knetbare Masse, von bibergeilartigem Geruch und bitterem Geschmack. Fikentscher fand darin 49,5 Procent eines penetrant aromatisch riechenden Harzes von saurer Reaction, leicht löslich in Aetherweingeist und wässrigen Alkalien; aus letzteren durch Säuren wieder fällbar. Dazu Gallenbestandtheile, Salmiak, etwas kohlensaures Ammoniak und 31 Procent anorganische Bestandtheile, unter denen viel kohlensaurer Kalk und kleinere Mengen von MgO, Al^2O^3, SiO^2, PO^5 und SO^3 sich fanden. Ein ächtes Hyraceum, welches H. Ludwig durch Herrn Dr. Röderer in Camenz erhielt und durch Herrn Louis Röderer untersuchen liess, gab an Wasser das Kalksalz einer ätherisch-öligen Säure ab, die durch Salzsäure abgeschieden und durch Schütteln mit Aether aufgenommen, bei'm Verdunsten des Aethers als ein in Wasser untersinkendes Oel hinterblieb, von saurer Reaction, einen Geruch nach Leder und Weidenrinde verbreitend und durch Salpetersäure in Harz überführbar.

Auch viel kohlensaurer Kalk, sowie etwas Sand und pflanzliche Ueberreste waren in diesem Hyraceum nachzuweisen.

Ueber „Arzneimittel der alten Zeit aus dem Thierreiche“ lese man den gleichnamigen Aufsatz im Arch. d. Pharm. 1864. II. R. Bd. 119. S. 125 von einem Ungenannten.



Register.

A.

C.

D.

E.

G.

I.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.



Zusätze

zum III. Bande der 2. Auflage von Marquarts Lehrbuch der Pharmacie.

Zu Seite 64 Zeile 6 von oben: Deville zerlegte das Kohlenoxydgas, indem er es durch ein heftig glühendes Porzellanrohr leitete, durch welches er gleichzeitig mittelst eines Metallrohres Kühlwasser fliessen liess; an die kalte Wand der Metallröhre legte sich Kohlenruss an und in dem aus dem Porzellanrohr tretenden Gas, fand sich Kohlensäuregas $C^2O^2 = C + CO^2$ (Annal. der Chem. und Pharm. April 1865).

Zu Seite 81 Zeile 15 von unten: Trimethylamin $= (C^2H^3)^3N$, bildet unterhalb 9° C. eine stark alkalische, wasserhelle Flüssigkeit von ammoniakalische und heringslaken ähnlichem Geruch; findet sich im Ol. animale foetidum, im Steinkohlentheeröl, in der Heringslake, in Chenopodium olidum, in den Blüthen von Crataegus oxyacantha etc.

Zu Seite 140, Zeile 8 von oben: Neutraler Salpeteraetherweingeist wird selbst bei Aufbewahrung im Kleinen, völlig gefüllten, mit Kork verstopften Gläsern aufbewahrt mit der Zeit ammoniakhaltig (Julius Keydell und H. Ludwig).

Zu Seite 194 Zeile 12 von unten: Quet's rother Körper $= C^4HCu^2 + nCu^2O$ (Berthelot).

Zu Seite 195 Zeile 5 von unten: Das Propylengas (Metacetengas) C^6H^6 entdeckte 1851 Reynolds unter den gasigen Zersetzungsprodukten des durch glühende Röhren geleiteten Fuselöldampfes; A. W. Hofmann fand es in denen der Valeriansäure; Berthelot's Arbeiten über das Propylen wurden erst 1854 veröffentlicht.

Zu Seite 227 Zeile 13 von unten: füge den Synon. des Acroleïns bei „Acrol."

Zu Seite 267 Zeile 11 von oben: Walrath destillirt bei 360° C. fast unverändert.

Zu Seite 328 Z. 14 v. ob.: Es entsteht nach der Gleichung $C^{40}H^{19}N^3,HCl + 3C^{12}H^7N = C^{40}H^{16}(C^{12}H^5)^3N^3,HCl + 3H^3N$.

Zu Seite 492 Zeile 22 von oben: Musculus erklärt die Maltose für ein Gemenge von Dextrin und Stärkezucker (Ann. de chim. et de phys. Octobre 1865 pag. 178).

Zu Seite 495 Zeile 6 von unten: Marmé fand Inosit im Ochsenblut, im Lactarius piperatus, in Clavaria crocea Pers., im grünen Kraut und in den unreifen Beeren des Spargels, in den Kartoffelsprossen, in Blättern und Stengeln, (nicht in Blüthen und Wurzeln) von Taraxacum officinale, in den Blättern von Digitalis purpurea, in den Köpfen von Brassica oleracea capitata, in den grünen Schoten und unreifen Samen der Gartenerbse (Pisum sativum) und den unreifen Früchten der Linse (Lathyrus Lens Koch) und der Akazie (Robinia Pseudacacia). (Ann. der Chem. u. Pharm. 1864. Bd. 129. S. 222).

Zu Seite 700 Zeile 13 von oben: Hlasiwetz erhielt aus Aloë durch einstündiges Kochen mit verdünnter SO^3 und Schütteln der Lösung mit Aether Krystalle von Paracumarsäure $C^{18}H^8O^6$; diese schmelzen bei 179 bis 180° C., fällen Fe^2Cl^3 dunkelgoldbraun und geben mit KO,HO geschmolzen Paraoxybenzoësäure $C^{14}H^6O^6 + 2HO$.

Zu Seite 733, Zeile 9 von oben. Die wässrige Lösung des Quassits reagirt neutral und wird durch Tanninsäure sehr reichlich weiss gefällt (Wiggers).

Druckfehler und Berichtigungen.

Seite 3 Zeile 15 von unten setze $C^{12}H^5,C^2O^2$ anstatt $C^{12}H^4,C^2O^2$.
„ 6 „ 1 „ „ „ SO^2O anstatt SbO^2O.
„ 58 „ 5 „ „ und Seite 59 Z. 8 von oben setze Cyanursäure ansatt Cyanürsäure.
„ 67 „ 1 „ oben setze 10° Cels. anstatt 16° C.
„ 67 „ 1 „ unten „ Reagens anstatt Ragens.
„ 82 „ 3 „ oben „ Röhren anstatt Kohlen.
„ 88 „ 3 „ unten „ $C^{20}Cl^8Cl^2$ anstatt $C^{20}H^8Cl^2$.
„ 91 „ 1 „ oben „ Processionsraupe anstatt „sionsraupe“.
„ 92 „ 1 „ „ „ sperrten anstatt Processperrten.
„ 136 „ 5 „ unten „ nitreux anstatt nitreuse.
„ 138 „ 12 „ oben „ $C^4H^2O^6$ anstatt $C^4H^4O^8$.
„ 212 „ 20 „ unten „ Volumen anstatt Volomen.
„ 217 „ 15 „ „ „ $C^6H^6O^4$ anstatt $C^6H^4O^4$.
„ 221 „ 7 „ „ „ stechenden anstatt stehenden.
„ 225 „ 6 „ „ füge der Gleichung noch hinzu + KJ.
„ 232 „ 12 „ oben setze $HO,C^8H^7O^3$ anstatt $HO,C^8H^8O^3$.
„ 255 „ 3 „ unten „ Pimelinsäure anstatt Pimitinsäure.
„ 262 „ 25 „ „ „ Chlorlauryl anstatt Chlorauryl.
„ 265 „ 23 „ „ „ Cetin anstatt Cytin.
„ 265 „ 21 „ „ „ Cetyloxydhydrat anstatt Cyloxydhydrat.
„ 302 „ 11 „ oben ist H. Kopp zu streichen.
„ 315 „ 18 „ „ setze $C^{12}H^5,H$ anstatt $C^{12}H^5,N$.
„ 327 „ 22 „ „ „ $C^{54}H^{24}N^4$ anstatt $C^{54}H^{24}O^4$ und Kestner anstatt Kertner.
„ 329 „ 14 „ „ „ Benzoëharz anstatt Aenzoëharz.
„ 330 „ 6 „ „ streiche „und von“ vor Erdmann.
„ 333 „ 14 „ unten setze „ich“ anstatt sich.
„ 334 „ 1 „ „ „ äusserte anstatt änderte.
„ 335 „ 5 „ oben „ 1858 von anstatt von 1858.
„ 342 „ 10 „ „ „ Lepidin anstatt Leupidin.
„ 443 „ 4 „ unten „ adstringirend anstatt stadringirend.
„ 521 „ 13 „ „ „ purifié anstatt purifiée.
„ 639 „ 18 „ „ „ Chevreul anstatt Chloreul.
„ 639 (Ueberschrift) und Z. 19 v. u. setze Bezoarsäure anstatt Benzoarsäure.
„ 682 Zeile 5 von unten setze Laccmus anstatt des ersten Wortes Lacmus.
„ 695 „ 12 „ oben „ Phlorhizin anstatt Phlorigin.
„ 701 „ 13 „ unten „ Colocynthidin anstatt Colocynthitin.
„ 742 „ 13 „ „ streiche „in“ vor Kakodyloxyd und setze „in“ vor Kakodylsäure auf Zeile 12 von unten.
„ 746 „ 19 und 20 von oben setze der Gifte anstatt des Gifts.
„ 789 „ 5 von unten setze 776 anstatt 746.
„ 814 „ 16 „ „ „ „Sie“ anstatt die
und „ 17 „ „ „ „des“ anstatt Ses.



Druck von Chr. Friedr. Will in Darmstadt.

